

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG EINIGER
CHEMILUMINESZENZREAKTIONEN

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann - Wolfgang - Goethe - Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

Frank Lohmann

1963

1964

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Frankfurt am Main.

Dekan: Professor Dr. W. Franz

1. Gutachter: Professor Dr. J. Stauff

2. Gutachter: Professor Dr. H. Staude

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Januar 1964

Tag der Promotion: 24. Februar 1964



Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie im Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main unter der wissenschaftlichen Leitung von Herrn Professor Dr. J. Stauff ausgeführt.

Es ist mir ein besonderes Anliegen, Herrn Professor Dr. J. Stauff für die interessante Problemstellung und für die während der Anfertigung dieser Arbeit gewährte stete Förderung zu danken.

Herrn Professor Dr. H. Hartmann danke ich für die Genehmigung, die Einrichtungen des unter seiner Leitung stehenden Institutes für Physikalische Chemie benutzen zu dürfen.

Den Farbwerken Hoechst AG. gilt mein Dank für das von ihnen mir zur Verfügung gestellte schwere Wasser.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	7
2. <u>Grundlagen</u>	8
2.1 Angeregte Zustände molekularen Sauerstoffs	8
2.1.1 Überblick	8
2.1.2 Die atmosphärischen Sauerstoffbanden	9
2.1.3 Das dem $(O_2)_2$ -Doppelmolekül zugeordnete Bandenspektrum	10
2.2 Angeregte Radikale	13
2.2.1 Das Spektrum des OH-Radikals	13
2.2.2 Das Spektrum des O_2H -Radikals	14
2.2.3 Das Spektrum des NH_2 -Radikals	15
2.3 Die Energiebilanz von Radikalreaktionen	15
3. <u>Apparativer Teil</u>	18
3.1 Vorbemerkung	18
3.2 Apparatur mit Interferenzverlauffilter	18
3.3 Apparatur mit Anlaufgläsern	22
3.4 Meßtechnik	24
3.5 Reagentien	25
4. <u>Ergebnisse</u>	25
4.1 Vorbemerkung	25
4.2 Oxidationen mit Hypohalogenit	27
4.2.1 Oxidation von Harnstoff mit Hypobromit	27
4.2.2 Oxidation von Ammoniak mit Hypobromit	28
4.2.3 Oxidation von Hydroperoxid mit Hypobromit	29

	Seite
4.24 Oxidation von Hydroperoxid mit Hypochlorit	29
4.3 Sulfitoxidationen	30
4.31 Durch Kupfer(II)ionen katalysierte Oxidation von Sulfit mit Sauerstoff	30
4.32 Durch Kupfer(II)ionen katalysierte Oxidation von Sulfit mit Sauerstoff in schwerem Wasser	31
4.33 Durch Eisen(III)ionen katalysierte Oxidation von Sulfit mit Sauerstoff	32
4.34 Oxidation von Sulfit mit Hydroperoxid	33
4.4 Fentons Reagenz	34
4.5 Reduktion von Cer(IV)sulfat mit Hydroperoxid	35
4.6 Oxidation von Titan(III)chlorid mit Hydroperoxid	36
4.7 Katalytische Zersetzung von Hydroperoxid durch Kupfer(II)tetramminsulfat	37
5. <u>Diskussion</u>	38
5.1 Der Träger der Chemilumineszenz	38
5.11 Vorbemerkung und Überblick	38
5.12 Die Spektren der Oxidation von Hydroperoxid mit Hypohalogeniten	40
5.13 Die Spektren der katalysierten Sulfitoxidation und von Fentons Reagenz	43
5.14 Die Spektren der Neutralisation und der Oxidation von Sulfit mit Hydroperoxid	45
5.15 Die Spektren der Oxidation von Harnstoff und Ammoniak durch Hypobromit	46
5.2 Die Anregungsreaktion	47

	Seite
5.21 Vorbemerkung	47
5.22 Das Spektrum der Oxidation von Hydroperoxid mit Cer(IV)sulfat	48
5.23 Das Spektrum der Reduktion von Hydroperoxid mit Titan(III)chlorid	50
5.24 Die Spektren der Sulfitoxidation und von Fentons Reagenz	51
5.25 Die Spektren der Oxidation von Hydroperoxid mit Hypohalogenit	54
5.3 Chemilumineszenz und katalytische Zersetzung von Hydroperoxid durch Metallkomplexe	56
6. <u>Zusammenfassung</u>	59
7. Literaturverzeichnis	60

1. Einleitung und Problemstellung

Chemilumineszenz ist die über die Temperaturstrahlung hinausgehende Lichtemission reagierender chemischer Systeme, die durch die Übertragung der Reaktionsenergie auf emissionsfähige Komponenten des Systems und die anschließende Abstrahlung der gesamten Energie oder eines Teiles hervorgerufen wird. Die zur Anregung nötige Energie kann dabei sowohl durch die eigentliche Hauptreaktion als auch durch Reaktionen von Zwischenstoffen zur Verfügung gestellt werden. Als historisch schon lange bekanntes Phänomen (1), zuerst an der Luftoxidation des Phosphors studiert, ist die Chemilumineszenz seit Anfang unseres Jahrhunderts vor allem in den Arbeiten von ALBRECHT (2), AUDUBERT (3), GLEU (4), KAUTSKI (5), TRAUTZ (6) und anderen Gegenstand eingehender Untersuchungen geworden. Wegen der mangelnden Empfindlichkeit der Strahlungsempfänger mussten diese Arbeiten jedoch auf den Bereich relativ gut strahlender Reaktionen beschränkt bleiben.

Die etwa seit Beginn der fünfziger Jahre in größerem Rahmen mögliche Benutzung von Photomultipliern (Sekundärelektronenvervielfachern) bildete die Grundlage für die Untersuchung schwach strahlender Reaktionen. Von STAUFF und Mitarbeitern wurden Oxidationsreaktionen anorganischer, organischer und biochemischer Stoffe in wässrigen und nichtwässrigen Medien vorgenommen. (7,8,9,10,11). VASILIEV und Mitarbeiter publizierten über die Oxidation organischer Verbindungen in meist nichtwässrigen Systemen (12,13,14,15). Besonderes Merkmal dieser Arbeiten ist es, daß von allen Autoren aus energetischen und kinetischen Gründen den als Zwischenstoff vermuteten Radikalen eine entscheidende Rolle zugeschrieben wird.

Während bei den meisten stärker strahlenden Reaktionen Stoffe im System vorhanden sind, die als gut fluoreszierende Substanzen bekannt sind, fehlt bei den schwach strah-

lenden Reaktionen häufig eine derartige Verbindung. Bei einer Analyse der von STAUFF und RÜMMLER (8) gemessenen Spektren von Chemilumineszenzreaktionen kommt STAUFF (9) zu dem Schluß, daß in den untersuchten Systemen mit großer Wahrscheinlichkeit Sauerstoff als Strahlungsträger anzusehen ist.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, diese Frage einer weiteren Klärung zuzuführen. Die Lösung des Problems wurde in zwei Richtungen gesucht, in dem Versuch, Sauerstoff als Träger der Chemilumineszenz direkt nachzuweisen, auf der einen Seite und in der Form eines indirekten Beweises auf der anderen Seite, das heißt durch entsprechende Experimente zu zeigen, daß andere im System vorhandene Stoffe nicht als Strahlungsträger angesehen werden können.

Nimmt man Sauerstoff als einheitlichen Träger der Chemilumineszenz an, dann sollte zu erwarten sein, daß das Spektrum des Chemilumineszenzlichtes invariant gegen solche Versuchsparameter ist, bei deren Änderung die die Anregungsenergie liefernde Reaktion erhalten bleibt. Das gleiche Verhalten wäre aber auch zu erwarten, wenn an der Anregungsreaktion beteiligte Stoffe selbst Träger der Chemilumineszenz wären. Da hier vor allem Radikale in Frage kommen, die als Strahlungsträger wegen der geringen Quantenausbeute der Chemilumineszenzreaktionen nicht von vornherein ausgeschlossen werden können, sollen zuerst die spektroskopischen Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs als auch von Radikalen, die bei den untersuchten Reaktionen nachgewiesen (16,17) oder mit großer Wahrscheinlichkeit zu erwarten sind, diskutiert werden.

2. Grundlagen

2.1 Angeregter Sauerstoff

2.1.1 Überblick

In dem hier interessierenden Spektralbereich von 350 bis

750 μ sind bei Sauerstoff zwei Bandensysteme zu beobachten, die dem Übergang $^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^1\Sigma_g^+$ zugehörigen atmosphärischen Banden und ein Absorptionssystem, das vor allem in komprimiertem, flüssigem und festem Sauerstoff zu beobachten ist und dem van der Waals Doppelmolekül $(O_2)_2$ bzw. dem Stoßpaar O_2-O_2 zugeordnet wird. Der obere Term der teilweise ebenfalls in dem betrachteten Spektralbereich liegenden Schumann-Runge-Banden liegt bei 140 kcal, daher kann dieses System hier von der Diskussion ausgeschlossen werden.

2.12 Die atmosphärischen Sauerstoffbanden

Dieses System wird vor allem durch Absorption der Sonnenstrahlung in der Erdatmosphäre von 770 bis 580 μ beobachtet (Tab.1) (18,19).

Tabelle 1

Die wichtigsten in Absorption beobachteten atmosphärischen Banden des $^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^1\Sigma_g^+$ Überganges von O_2^{16} (19).

Schwingungsterme	Wellenlänge [μ]	Bezeichnung
0-0	759-773	A
1-0	667-697	B
2-0	628-635	α
3-0	579-583	α'
4-0	538	α'' unsicher(21)
2-1	695-700	
3-1	636-639	

Dem oberen Term $^1\Sigma_g^+$ des dem Übergang $^3\Sigma_g^- \longrightarrow ^1\Sigma_g^+$ zuzuordnenden Bandensystems wird die Konfiguration $(\sigma_g 2p)^2 (\pi_u 2p)^2 (\pi_g 2p)^3$ zugesprochen (20). Die Strahlung kann als magnetische Dipolstrahlung oder als elektrische Quadrupolstrahlung gedeutet werden (21). Aus den Messungen von BABCOCK und HERZBERG

geht jedoch hervor, daß mit sehr großer Wahrscheinlichkeit die Übergänge als magnetische Dipolübergänge anzusehen sind (19). Nach Abschätzungen von CHILDS und MECKE (22) beträgt die mittlere Lebensdauer des $^1\Sigma_g^+$ Zustandes etwa 7 sec. Die dieser Lebensdauer entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit A_{mn} von 0,13 sec. liegt wegen der vorliegenden Singulett-Triplett-Interkombination etwa um drei Zehnerpotenzen unter den Übergangswahrscheinlichkeiten für magnetische Dipolstrahlung (21). Nach BABCOCK und HERZBERG (19) entsprechen die Nulllinien der Übergänge der Formel

$$\nu_0 (\nu' \nu'') = 13195,2 + 1432,7 (\nu' + 1/2) - 13,95 (\nu' + 1/2)^2 \\ - 1580,4 (\nu'' + 1/2) - 12,1 (\nu'' + 1/2)^2$$

(Im Original sind die Konstanten bis auf die 4. Stelle nach dem Komma sowie auch die kubischen Glieder angegeben). Die gleichen Autoren konnten die von LESTER (23) beschriebene Absorptionsstelle bei 538 mp in ihren Aufnahmen nicht finden.

Besonders interessiert hier, daß ein Teil der Banden auch in Emission zu beobachten ist. Im Nachleuchten aktiven Sauerstoffs sind die Banden 1-0 und 0-0 zu finden (24), während bei der Explosion eines Gemischs von CO + O₂ mehrere Banden von 759 mp an nach langwelligen Bereichen zu emittiert werden (25, 26, 27). GROH und KIRRMANN (28) weisen darauf hin, daß die von ihnen bei der Oxidation von H₂O₂ mit Hypohalogenit gefundenen Banden bei 620 bis 650 und 580 mp von der Art des benutzten Hypohalogenits (Hypochlorit, Hypobromit) unabhängig sind und mit den Sauerstoffbanden α und α' zusammenfallen.

2.13 Das dem (O₂)₂-Doppelmolekül zugeordnete Bandenspektrum

Zusätzlich zu den atmosphärischen Banden treten in komprimiertem, flüssigem und festem Sauerstoff Banden in Absorption auf (Tab.2) (29,30,31,36,37,39). Zuerst haben ELLIS

Tabelle 2

In flüssigem Sauerstoff beobachtete Übergänge $A \leftarrow {}^3\Sigma_g^- + {}^3\Sigma_g^-$
 "statistischer" $(O_2)_2$ Komplexe (39).

A	Wellenlänge [mμ]
${}^1\Delta + {}^1\Delta + 0\omega$	629
+ 1ω	577
+ 2ω	533
+ 3ω	495
+ 4ω	463
${}^1\Sigma_g^+ + {}^1\Delta + 0\omega$	477
+ 1ω	447
+ 2ω	421
+ 3ω	397

und KNESER (31) gezeigt, daß diese Banden sich durch die Kombinationsbeziehung $m \cdot {}^1\Delta + n \cdot {}^1\Sigma_g^+ + v \cdot \omega$ ($m, n = 0, 1, 2$) darstellen lassen (ω ist annähernd von der Größe der Schwingungsfrequenz der O-Atome im O_2 -Molekül). Die Kombinationsbanden ($m + n = 2$) werden den Übergängen eines $(O_2)_2$ -Doppelmoleküls zugeschrieben. FINKELNBURG (32), der ebenfalls Messungen an diesem System durchgeführt hat (30), diskutiert die auch von ihm vorgeschlagene Zuordnung der Banden zu einem $(O_2)_2$ -Doppelmolekül (33). So sollte u.a. wegen der geringen Dissoziationsenergie von 0,128 kcal (34) die Kopplung zwischen beiden Sauerstoffmolekülen so gering sein, daß Übergänge unter Anregung je eines Elektrons in beiden Molekülen extrem unwahrscheinlich sind. Die Übergänge zu doppelt angeregten Zuständen ($m + n = 2$) treten jedoch in gleicher Intensität wie die zu einfach angeregten Zuständen ($m + n = 1$) auf. Wegen der guten Übereinstimmung der gefundenen Termwerte mit den nach ELLIS und KNESER errechneten behält FINKELNBURG die Annahme eines Doppelmoleküls als Arbeitshypothese bei. SALOW und STEINER (35) haben den Einfluß des Gasdruckes und von

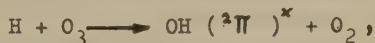
Fremdgaszusätzen auf das Absorptionsspektrum untersucht. Während im Bereich von 1032 bis 689 mμ der Extinktionskoeffizient linear mit dem Gasdruck zunimmt, wächst er im Bereich von 630 bis 329 mμ mit dem Quadrat des Gasdruckes. Abhängigkeit von Fremdgaszusätzen tritt nicht auf. Die Autoren ordnen die Banden im ersten Bereich den Übergängen $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ bzw. $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ zu, während an der Absorption im zweiten Bereich notwendig zwei Sauerstoffmoleküle beteiligt sein müssen. Trotz dieses Ergebnisses, das die Deutung von ELLIS und KNESER stützt, betonen auch diese Autoren die von FINKELNBURG und auch von PRESENT (38) gebrachten Einwände. Neuere Messungen von ROBIN (36,37) bestätigen die Publikationen von SALOW und STEINER.

Zur Andeutung der Problematik sei noch angefügt, daß DIANOV-KLOKOV (39) bei der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Absorption in flüssigem Sauerstoff bei konstanter Dichte zu dem Schluß kommt, daß hier alle Übergänge im Bereich von 1200 bis 300 mμ als Übergänge in "statistischen" $(O_2)_2$ -Komplexen anzusehen sind. Daher formuliert dieser Autor die bisher als $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ bzw. $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ gedeuteten Absorptionsbanden als $^3\Sigma_g^- + ^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g + ^3\Sigma_g^-$ bzw. $^3\Sigma_g^- + ^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Sigma_g^+ + ^3\Sigma_g^-$. Es ist hier von Interesse, daß in letzter Zeit an dem System Naphthalin/Sauerstoff neben dem durch Sauerstoff induzierten Singulett-Triplet-Übergang des Naphthalins eine Bande gefunden wurde, die 8000 cm^{-1} höher als die O-O Bande dieses Überganges liegt und linear von der Naphthalinkonzentration sowie vom Sauerstoffdruck abhängt (40). Die Energiedifferenz von 8000 cm^{-1} entspricht recht gut der für den Übergang $^3\Sigma_g^- \rightarrow ^1\Delta_g$ des Sauerstoffmoleküls erforderlichen Energie von 7940 cm^{-1} . Hier scheint also mit großer Wahrscheinlichkeit eine Kombinationsbande zwischen ungleichartigen Molekülen unter Beteiligung eines Sauerstoffmoleküls vorzuliegen.

2.2 Angeregte Radikale

2.21 Das Spektrum des OH-Radikals

Emissionen angeregter OH-Radikale konnten in der Gasphase vor allem im Nachtleuchten des Himmels, bei der Reaktion von $\text{H} + \text{O}_3$ und bei der Knallgasreaktion beobachtet sowie deren Spektren gemessen werden (41,42,43,44). Die Anregung des OH-Radikals in der Flamme der Reaktion $\text{H} + \text{O}_3$, die auch für das Nachtleuchten als verantwortlich anzusehen ist, erfolgt überwiegend chemisch und nicht thermisch (45). Neben Übergängen von angeregten Schwingungszuständen des Grundzustandes $^2\Pi$ zwischen 500 μm und längerwelligen Bereichen werden zwischen 260 und 450 μm Banden gefunden, die dem Übergang vom ersten elektronisch angeregten Zustand $^2\Sigma^+$ zum Grundzustand zuzuordnen sind (42). Das erste angeregte Elektronenniveau liegt $4,04 \text{ eV} = 248 \mu\text{m}$ über dem Grundzustand (45). Die experimentellen Daten lassen den Schluß zu, daß sich primär bei der Reaktion schwingungsangeregte Radikale im Grundzustand bilden



während Radikale im Zustand $^2\Sigma^+$ erst durch Stoß zweier schwingungsangeregter $^2\Pi$ -Radikale entstehen (42).

Wegen der völligen Veränderung der energetischen Verhältnisse ist eine Übertragung der Daten über Spektren von OH-Radikalen in der Gasphase auf Reaktionen in wässrigen Lösungen nicht möglich. Gerade bei Radikalen sind beim Übergang von der Gasphase zur Lösung besonders starke Veränderungen der Energieniveaus zu erwarten. Auch theoretische Überlegungen ermöglichen hier Aussagen nur mit geringer Sicherheit (46).

Geht man von der Annahme aus, daß in der Lösung ähnlich wie in der Gasphase angeregte Schwingungszustände entstehen, dann sollte eine Verschiebung des Spektrums beim Übergang von H_2O zu D_2O als Reaktionsmedium zu beobachten

sein, wenn in dem Energiebereich, der der die Anregungsenergie liefernden Reaktionsenthalpie entspricht, die Schwingungsterme von OH und OD so weit voneinander getrennt sind, daß sie bei der vorhandenen Meßgenauigkeit unterschieden werden können. Eine eindeutige Aussage über die Beteiligung angeregter OH-Radikale an der Chemilumineszenz mit Hilfe des Isotopeneffektes ist also nur dann möglich, wenn eine Verschiebung in den Chemilumineszenzspektren zu beobachten ist, andernfalls nicht.

Die hier gemachten Ausführungen über die Übertragung spektroskopischer Daten von Radikalen in der Gasphase auf wässrige Systeme gelten sinngemäß auch für die in den beiden folgenden Abschnitten beschriebenen O_2H - und NH_2 -Radikale.

2.22 Das Spektrum des O_2H -Radikals

Das Auftreten des O_2H -Radikals als Zwischenstoff ist schon 1926 von TAYLOR angenommen worden (47). Direkt konnte das Radikal in wässriger Lösung erst 1961 durch SAITO und BIELSKI mit Hilfe der Elektronenspinresonanz bei der Reaktion $Ce(IV)+H_2O_2$ nachgewiesen werden (16). Die bei der Reaktion $H+O_2$ in der Gasphase von CASHION und POLANYI im Infraroten beobachtete Emission (48), die dem O_2H -Radikal zugeordnet wurde, konnte bei einer Wiederholung des Experimentes in einer neuen Apparatur nicht mehr beobachtet werden (49). MILLIGAN und JACOX erhielten nach der Photolyse von HJ und O_2 in einer Argonmatrix bei $4^{\circ}K$ Absorptionen von 1100 bis 3400 cm^{-1} , die sie dem O_2H zuordnen (50). Der Einfluß von Wasserstoff- und Sauerstoffisotopen läßt diese Zuordnung als ziemlich gesichert erscheinen. Aus den Ergebnissen ist zu erkennen, daß die beiden Sauerstoffatome des Radikals nicht gleichwertig sind. DIXON und MASON (51) finden bei der Reaktion $H+O_2$ ein Lumineszenzspektrum mit Maxima bei 6853, 7149, 7562 und 8103 Å

und nehmen an, daß das O_2H -Radikal Träger der Emission ist. Gestützt wird diese Annahme durch die Abschätzungen von WALSH (52), die zu einem niedrigen elektronischen Anregungszustand für das O_2H -Radikal führen. Berücksichtigt man die Ähnlichkeit zwischen O_2H und HNO , die auch in den Dissoziationsenergien ihren Ausdruck findet, dann ist das in diesem Wellenlängenbereich beobachtete Emissionsspektrum des HNO -Radikals (53) als weiterer Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme von DIXON und MASON anzusehen.

2.23 Das Spektrum des NH_2 -Radikals

Bei der UV-Bestrahlung von Ammoniak treten zwischen 420 und 830 m μ die sogenannten α -Banden des Ammoniaks in Emission auf (54), die unter anderem auch in NH_3/O_2 - und H_2/NO -Flammen zu finden sind (54,55,56). Das gleiche Spektrum wurde von HERZBERG und RAMSAY (57) bei der Flashphotolyse von NH_3 in Absorption beobachtet. Durch Untersuchung der Isotopenverschiebungen konnten die Autoren zeigen, daß das NH_2 -Radikal der Träger dieses Spektrums ist. Anschließend stellten DRESSLER und RAMSAY (54,58) fest, daß die Linien dem Übergang vom Grundzustand mit einer dem H_2O ähnlichen Struktur zu einem angeregten Zustand mit linearer Struktur zuzuordnen sind.

2.3 Die Energiebilanz von Radikalreaktionen

Wesentlich für die Lösung der mit der Chemilumineszenz verbundenen Fragen der Energieübertragung ist nicht nur die Diskussion der als Träger der Chemilumineszenz anzusehenden Stoffe und ihrer Terme sondern auch die Untersuchung der die Anregungsenergie liefernden Reaktionen selbst. In vielen Fällen ist nicht die Hauptreaktion sondern eine von Zwischenstoffen ausgelöste Reaktion als Anregungsreaktion anzusehen. So geht aus der Arbeit von STAUFF und

RÜMMLER (8) hervor, daß bei der Chemilumineszenz häufig kurzwelliges Licht emittiert wird, für dessen Erzeugung Ionen- und Molekülreaktionen nicht die notwendige Energie liefern können. Sehr gut kann diese Energie jedoch von Radikalreaktionen, vor allem Rekombinationen, geliefert werden, Reaktionen also, auf deren Beteiligung an der Chemilumineszenz schon AUDUBERT (3) hingewiesen hat, und auf die auch von STAUFF und SCHMIDKUNZ (7) sowie VASILIEV (12,13) aus kinetischen Gründen geschlossen worden ist. In letzter Zeit ist es gelungen, bei zwei Reaktionen von H_2O_2 mit Metallionen, die unter Chemilumineszenz verlaufen, freie Radikale mit Hilfe der Elektronenspinresonanz direkt nachzuweisen. Bei der Reaktion $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$ wurde das O_2H -Radikal (16) und bei der Reaktion $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$ das OH-Radikal (17) gefunden.

Auf die Zugehörigkeit bestimmter Radikalreaktionen zu bestimmten Teilen des Spektrums kann aus kinetischen Versuchen oder aus dem Vergleich der gefundenen Wellenlängen mit den entsprechenden Reaktionsenthalpien geschlossen werden. Da die extremen Anforderungen, die die Untersuchung der zeitlichen Veränderung der Intensität spektral zerlegten Lichtes der an sich schon schwachen Emissionen stellt, zur Zeit noch nicht erfüllt werden können, sind Zuordnungen nur aus energetischen Gründen möglich.

Wegen der nur grob abschätzbaren Lösungswärme für OH und O_2H sind die Berechnungen der Reaktionsenthalpien von Radikalreaktionen in Lösung mit Unsicherheiten behaftet. Den Berechnungen von EVANS, HUSH und URI (59,60) liegen folgende Annahmen für die Lösungswärmen Q_L zu Grunde:

- 1) $Q_L (\text{H}_2\text{O}_2) = Q_L (\text{HO}_2)$
- 2) $Q_L (\text{H}_2\text{O}) = Q_L (\text{OH})$.

GRAY (61) diskutiert diese Annahmen und betrachtet die so erhaltenen Lösungswärmen als obere Grenzwerte. Seiner Meinung nach sollte $Q_L(\text{HO}_2)$ ungefähr in der Mitte zwischen

$Q_L(O_2)$ und $Q_L(H_2O_2)$ zu finden sein, da die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken bei HO_2 zwischen denen für O_2 auf der einen und H_2O_2 auf der anderen Seite liegt. Ähnlich werden mögliche Beiträge elektronischer Natur betrachtet, das Radikal HO_2 sollte zwischen dem Molekül H_2O_2 und dem "Biradikal" O_2 liegen. Entsprechend nimmt GRAY für $Q_L(OH)$ einen Wert an, der zwischen der latenten Verdampfungswärme des Wassers und $Q_L(O_2)$ liegt. Die Unsicherheit auch dieses Verfahrens ist deutlich.

Tabelle 3 fast die wichtigsten Daten [EVANS (59) und GRAY (61)] zusammen.

Tabelle 3

Lösungswärmen für Radikale

Radikal	ΔH [kcal]	
	Evans	Gray
OH	-10	-7
O_2H	-12	-8

Enthalpieänderungen bei Radikalreaktionen in Wasser

Reaktion	Evans		Gray	
	ΔH [kcal]	$\Delta \lambda$ [m μ]	ΔH [kcal]	$\Delta \lambda$ [m μ]
$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$	-47	610	-50	570
$O_2H + O_2H \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	-58	495	-44	650
$O_2H + OH \longrightarrow H_2O + O_2$	-77	370	-71	405
$3OH \longrightarrow H_2O + O_2H$	-66	435	-77	370
$3O_2H \longrightarrow H_2O + 2O_2 + OH$	-88	325	-65	440

Die Zusammenhänge zwischen Chemilumineszenzspektrum und Reaktionsenthalpie werden in 5.21 diskutiert..

3. Apparativer Teil

3.1 Vorbemerkung

Infolge der geringen zur Verfügung stehenden Intensitäten ist man beim Aufbau einer Apparatur zur Messung der spektralen Verteilung des bei Chemilumineszenzreaktionen emittierten Lichtes zu einem Kompromiß zwischen Auflösung und notwendiger Signalgröße gezwungen. Nur bei hinreichender Breite des jeweils durchgelassenen Frequenzbandes sind noch quantitativ gut vom Rauschen zu trennende Signale zu erhalten. In den hier durchgeführten Messungen wurde mit Halbwertsbreiten von 17 mμ an aufwärts gemessen. Wegen der häufig extrem schwachen Emissionen war es nicht möglich, mit der von STAUFF und RÜMMLER (8) beschriebenen Anordnung zu arbeiten. Nachstehend sollen die beiden zur Aufnahme der Spektren benutzten Apparaturen, die sich durch Empfindlichkeit und Auflösung unterscheiden, getrennt beschrieben werden.

3.2 Apparatur mit Interferenzverlauffilter

Das Interferenzverlauffilter As I (Schott u. Gen., Mainz) besitzt bei 550 mμ eine maximale Transparenz von 35% und eine Halbwertsbreite von 13 mμ. Die Filterlänge für den Bereich von 400 bis 700 mμ beträgt 150 mm, d.h. 1 mm entspricht 2 mμ. Man erhält also bei Spaltbreiten von 4 bis 12 mm Bandbreiten von 17 bis 25 mμ. Die prinzipielle Meßanordnung gibt Abbildung 1 wieder.

Für die meisten Messungen wurde ein zylindrisches Reaktionsgefäß mit 24 mm Durchmesser, durch das der Spalt vor dem Verlauffilter voll ausgeleuchtet werden konnte, benutzt. Seitenwände und Rückseite des Gefäßes waren von außen versilbert und mit Tubuslack überzogen. Das maximale Volumen des Reaktionsgemischs betrug 55 ml. Die Komponenten wurden durch Motorbüretten (Deutsche Metrohm AG,

Stuttgart-Echterdingen) eingespritzt oder mit Pipetten abgemessen und durch besondere Einfüllstutzen zugegeben. Letztere Methode wurde häufiger benutzt, da beim Ausschalten der Büretten Störimpulse auf das Zählgerät gelangten, die durch Abschirmung nicht völlig eliminiert werden konnten. Zwischen Reaktionsgefäß und Verlauffilter auf der einen sowie Verlauffilter und Multiplier auf der anderen Seite konnten Steckensätze mit Spalten verschiedener Breite eingeführt werden. Das Verlauffilter war vom Multiplier außerdem durch einen Schieber getrennt.

Gemessen wurde das Chemilumineszenzlicht mit EMI-Multipliern (EMI-Electronics Ltd., Hayes, Middlessex, England). Bei der Aufnahme von Spektren bis zu einer langwelligen Grenze von etwa 575 mp hin wurde mit dem Typ 6256 B mit einer Kathode von 10 mm Durchmesser gearbeitet, während bei Messungen über 575 mp hinaus der Typ 9558 BQ mit einer Kathode von 44 mm Durchmesser benutzt wurde. Die spektrale Empfindlichkeit beider Multiplier gibt Abbildung 2 wieder. Der größeren Empfindlichkeit des Typs 9558 BQ in längerwelligen Bereichen steht sein höheres Rauschen gegenüber, so daß man mit diesem Typ im Bereich von 400 bis 500 mp, wo beide Multiplier noch gute Quantenausbeuten aufweisen, schlechtere Signal-Rausch-Verhältnisse erhält als mit dem Typ 6256 B. Vor allem gilt das für die hier beschriebene Meßanordnung, bei der die Kathode des Typs 9558 BQ durch den Spalt des Verlauffilters nur zu einem geringen Teil ausgenutzt wird.

Beide Multiplier wurden in der von STAUFF und RÜMLER (8) beschriebenen Impulstechnik betrieben. Am Ausgang des Multipliers wurden mit einem R-C-Glied Impulse geformt und über einen Kathodenfolger dem Eingang eines mit einem Vorverstärker ausgerüsteten Impulshöhenanalysators zugeführt (Linearverstärker und Einkanalimpulshöhenanalysator PA-2A, Technical Measurements Corporation, North Haven, USA). Die zur Eliminierung des vor allem von den Dynoden

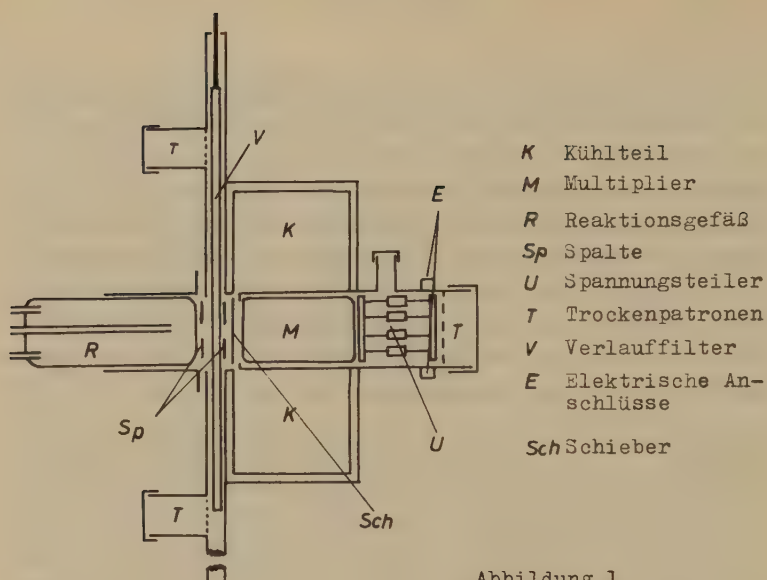


Abbildung 1

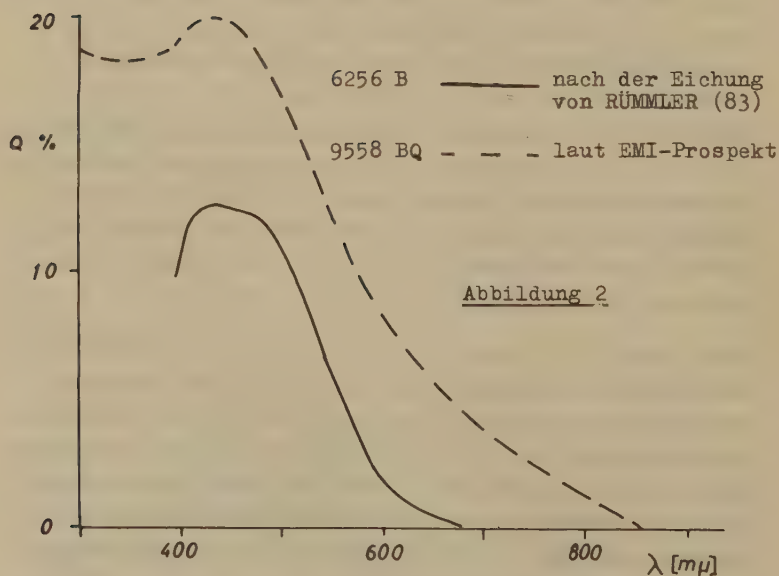


Abbildung 2

ausgehenden Rauschens diskriminierten Impulse wurden mit einem digital anzeigenden Zählgerät gezählt (Elektronisches Zählgerät 523 CR, Hewlett-Packard-Comp., Palo Alto, USA). Zur Registrierung konnten die angezeigten Werte auf einen an das Zählgerät angeschlossenen Datendrucker (560 A, Hewlett-Packard-Comp.) gegeben werden. Die Hochspannung für den Multiplier wurde einem stabilisiertem Netzgerät (PW 4024/01, Philips, Eindhoven, Holland) entnommen. Um das thermische Rauschen zu verhindern, war der Multiplier von einem mit Trockeneis gekühlten Kupferrohr umgeben. Am Sockel des Multipliers und an anderen Stellen waren mit hochaktivem Silicagel gefüllte Trockenpatronen zur Entfernung von Feuchtigkeit, die sich leicht am Fenster des Multipliers niederschlägt, angebracht.

Für alle Messungen war es notwendig, in Vorversuchen mit einem Signal konstanter Größe (schwach ausgeleuchteter Spalt) die für ein optimales Signal-Rausch-Verhältnis notwendigen Geräteeinstellungen zu bestimmen. Es wurden folgende Betriebsbedingungen gewählt:

- | | |
|---------------|-----------------|
| 1) Multiplier | 6256 B |
| Hochspannung | 1300 V |
| Vorverstärker | Stellung 8/7,5 |
| Diskriminator | 2,2 V |
| 2) Multiplier | 9558 BQ |
| Hochspannung | 1090 V |
| Vorverstärker | Stellung 16/7,5 |
| Diskriminator | 2,2 V |

Die Messung von Lichtquanten durch Impulszählung statt durch integrale Strommessung bringt neben dem Vorteil der Diskriminierung noch die Möglichkeit, mit relativ niedrigen Spannungen am Multiplier und dafür stärkerer Vorverstärkung am Diskriminator zu arbeiten. Da bei Erhöhung der Spannung am Multiplier von einem bestimmten Wert an das

Rauschen schneller als das Signal anwächst, erhält man so bessere Signal-Rausch-Verhältnisse.

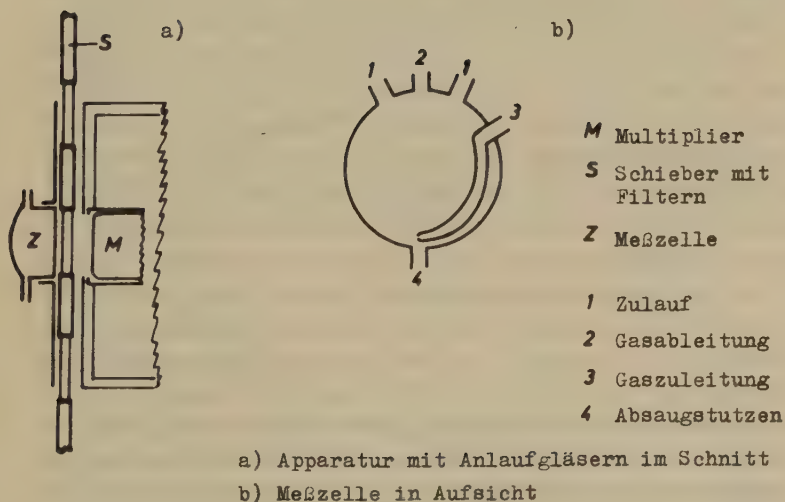
Bei Versuchen mit schwerem Wasser standen nur kleine Flüssigkeitsvolumina zur Verfügung, hier wurde das Reaktionsgefäß durch eine Küvette aus optischem Glas mit einem Querschnitt von 13×26 mm ersetzt. Die Küvette wurde, von der Spaltöffnung abgesehen, mit Aluminiumfolie verkleidet und oben mit einem Teflondeckel verschlossen, der Durchführungen zur Zu- und Ableitung von Gas und zum Absaugen sowie einen Gummiverschluß enthielt. Durch letzteren wurden mit Ganzglasspritzen, die V2A-Kanülen trugen, die Komponenten zugegeben. Um das schwere Wasser wiedergewinnen zu können, wurde bei diesen Versuchen das Reaktionsgemisch beim Absaugen in einem Rundkolben aufgefangen. Mit einer Füllung von 9 ml konnte der Spalt voll ausgeleuchtet werden.

3.3 Apparatur mit Anlaufgläsern

Die Empfindlichkeit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Apparatur war zu gering, um bei der Aufnahme der Spektren der besonders interessierenden Reaktion von Hydroperoxid mit Cer(IV)- und Titan(III)-ionen (siehe 4.5. und 4.6) noch auswertbare Signal-Rausch-Verhältnisse erzielen zu können. Deswegen wurden zur näherungsweisen Bestimmung der Spektren Filter mit steiler Absorptionskante verwendet. Benutzt wurden Anlaufgläser von 50 mm Durchmesser und 3 mm Stärke der Serien RG, GG und OG von Schott und Gen., Mainz. Die Durchlässigkeit der Filter fällt in einem Bereich von etwa 50 m μ von 95% auf 1% ab. Um die Kantenlage genau bestimmen zu können, wurden die Filter in einem Beckman-Spektralphotometer ausgemessen. Zur Charakterisierung der Lage der Absorptionskante wurde die Wellenlänge für 50% Durchlässigkeit bestimmt. Zwischen Reaktionsgefäß und Multiplier wurde an Stelle des Verlauf-

filters ein Schieber mit den verschiedenen Filtern angebracht (Abbildung 3a). Um die durch den Einbau eines zweiten Schiebers zum Abschließen des Multipliers notwendige Vergrößerung des Abstandes Reaktionsgefäß-Multiplier vermeiden zu können, erhielt der mit Filtern besetzte Schieber ein blindes Fenster. Das Reaktionsgefäß war halbkugelförmig und besaß ein Volumen von 30 ml (Abbildung 3). Seine Rückwand wurde mit Aluminiumfolie verkleidet und anschließend mit schwarzem Tesaband (Beiersdorf u.Co.,Hamburg) überzogen.

Abbildung 3



3.4 Meßtechnik

Für die Aufnahme jedes Meßpunktes in beiden Apparaturen wurde ein vollständiger Reaktionsablauf benutzt. Wegen der häufig geringen Impulszahl und der damit verbundenen statistischen Schwankungen erschien es notwendig, für eine Meßreihe jeden Meßpunkt drei- bis viermal aufzunehmen. Der Auswertung wurde der Mittelwert von zwei Meßreihen zu Grunde gelegt. Um ein möglichst günstiges Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde in einem Vorversuch die Impulszahl in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer bestimmt und dann die daraus ersichtliche optimale Zählzeit eingestellt. Zur Aufnahme von Spektren mit dem Verlauffilter wurde der Bereich von 400 bis 675 m μ in Abständen von 25 m μ , in einigen Fällen auch von 12,5 m μ abgetastet.

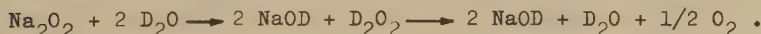
Da bei jeder Aufnahme eines Meßpunktes mit einem Anlauf- filter die emittierten Photonen integral von der Absorptionskante des Filters als angenäherter kurzwelliger Grenze bis zu dem Punkt, an dem die Quantenausbeute der Kathode des Multipliers den Wert Null erreicht, als langwelliger Grenze gezählt werden, ist hier zur Aufnahme von Spektren eine Differenzmethode notwendig. Die Differenz der bei Verwendung zweier Filter mit unterschiedlicher Absorptionskante gezählten Impulse entspricht der Zahl der Impulse, die von Photonen des zwischen den Absorptionskanten beider Filter gelegenen Wellenlängenbereiches ausgelöst werden. Zur Berechnung der Photonenzahl wurde die mittlere Quantenausbeute des Multipliers im betreffenden Intervall benutzt. Der Nachteil der Methode liegt in der Notwendigkeit, relativ kleine Differenzen zweier großer Zahlen bilden zu müssen, und wirkt sich umso stärker aus, je weiter man vom langwelligen Ende des Spektrums entfernt ist. Von den verfügbaren Filtern abgesehen, begrenzt dieser Faktor die Auflösung. Das kleinste, gerade noch mit hinreichender Ge-

nauigkeit ausmeßbare Intervall betrug bei diesen Versuchen 25 μ i.

3.5 Reagentien

Zur Herstellung der benutzten Lösungen wurden Chemikalien des Reinheitsgrades p.a. der Firmen Merck (Darmstadt), Riedel-de Haen (Hannover), Fluka (Buchs), sowie in einer Quarzapparatur (Heraeus, Hanau) bidestilliertes Wasser verwendet. Eine Ausnahme bildeten die Versuche mit Natriumhypochlorit. Hier wurden die Lösungen aus einer Natronbleichlauge (Riedel-de Haen) und einfach destilliertem Wasser hergestellt. Alle Lösungen wurden wenige Stunden vor den Messungen angesetzt, sauerstoffempfindliche Komponenten, wie Sulfitlösungen oder Lösungen mit Eisen(II) und EDTA, unter Stickstoff aufbewahrt.

Besonderer Erwähnung bedürfen die beim Arbeiten mit schwerem Wasser benutzten Reagentien. Der Gehalt des schweren Wassers (Farbwerke Hoechst AG) an D_2O betrug 99,8%. Die Sulfitlösungen wurden durch Auflösung wasserfreien Sulfits und die Kupfer(II)sulfatlösungen durch Einwaage von entwässertem Kupfersulfat erhalten. Die zur Einstellung des pH-Wertes notwendige Lösung von NaOD wurde durch Auflösen von Na_2O_2 in D_2O und anschließendes Verkochen erhalten (62):



4. Ergebnisse

4.1 Vorbemerkung

Um einen schnellen Vergleich der verschiedenen Spektren untereinander zu ermöglichen, wurde jedes Spektrum in relativen, auf das jeweilige Maximum bezogenen Einheiten N/N_{max} dargestellt. Alle Spektren sind korrigiert. Zur Berechnung der Zahl N der in jedem Frequenzintervall emittierten Photonen

aus den jeweils gemessenen Impulszahlen wurden die in Abbildung 2 wiedergegebenen Werte für die Quantenausbeute der Photokathode des jeweils verwendeten Multipliers benutzt.

Bei der Wiedergabe von mit Anlaufgläsern aufgenommenen Spektren entsprechen die seitlichen Abgrenzungen der Kästen den in 3.3 definierten Absorptionskanten der verwendeten Filter.

Einige Spektren mußten zu gleicher Zeit mit dem Verlauffilter und mit Anlaufgläsern gemessen werden. Um einen sinnvollen Maßstab für die einheitliche Darstellung dieser Spektren zu erhalten, wurde ein bestimmtes Intervall nach beiden Methoden aufgenommen und die Darstellung so gewählt, daß die nach beiden Methoden erhaltenen Flächen, die der diesem Intervall zugehörigen Photonenzahl entsprechen, etwa gleich groß sind.

Da bei den Spektren der Oxidation von Harnstoff und Ammoniak Maxima fast völlig fehlen, wurde hier ein willkürlicher Maßstab gewählt. Die Ordinatenabschnitte sind der jeweiligen Photonenzahl proportional.

4.2 Oxidationen mit Hypohalogenit

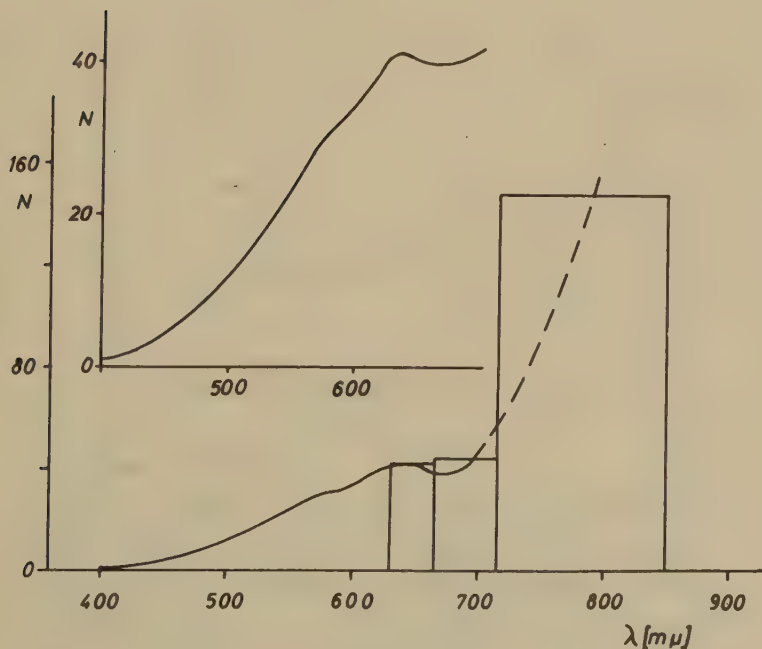
4.2.1 Oxidation von Harnstoff mit Hypobromit

Apparatur: Verlauffilter und Anlaufgläser

Konzentrationen: $2 \cdot 10^{-1}$ m Harnstoff; $2 \cdot 10^{-1}$ m Hypobromit; $1 \cdot 10^{-1}$ m Natronlauge. Die alkalische Hypobromitlösung wurde durch Auflösen von Brom in der berechneten Menge Natronlauge unter Eiskühlung hergestellt.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.

Der kurzwellige Teil des Spektrums ist schon von STAUFF und RÜMLER (8) vermessen worden.

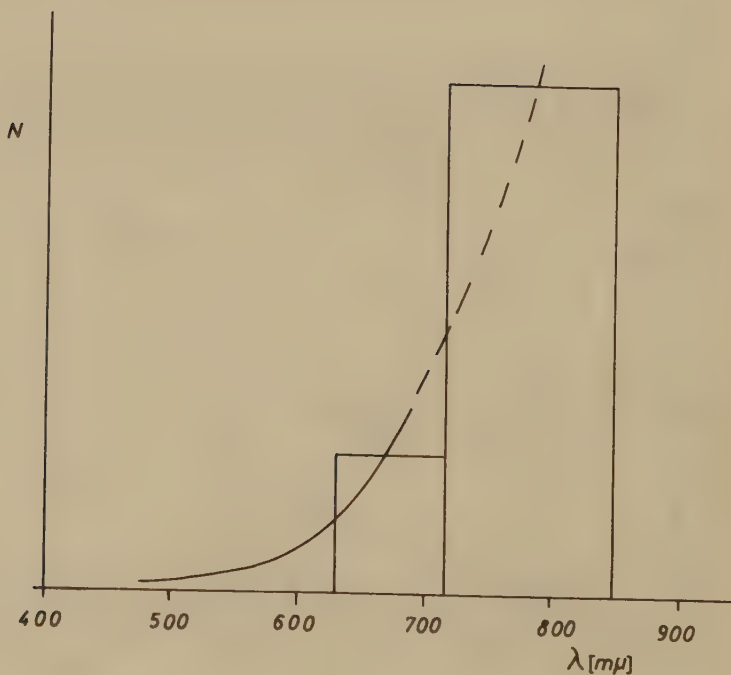


4.22 Oxidation von Ammoniak mit Hypobromit

Apparatur: Verlauffilter und Anlaufgläser

Konzentrationen: $1,3 \cdot 10^{-1}$ m Ammoniak; $1,3 \cdot 10^{-1}$ m Hypobromit; $7 \cdot 10^{-2}$ m Natronlauge. Herstellung der alkalischen Hypobromitlösung wie unter 4.21.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.

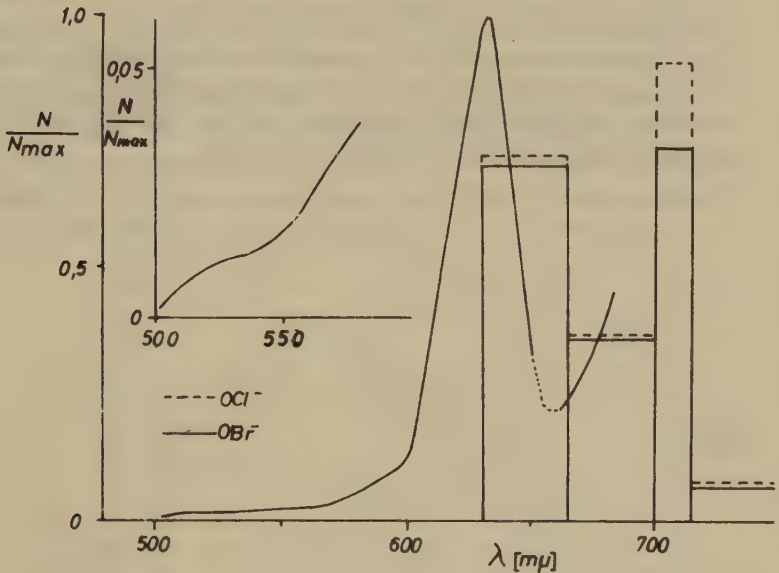


4.23 Oxidation von Hydroperoxid mit Hypobromit

Apparatur: Verlauffilter und Anlaufgläser

Konzentrationen: $6 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; $7 \cdot 10^{-2}$ m Natriumhypobromit; $3,5 \cdot 10^{-2}$ m Natronlauge.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.



4.24 Oxidation von Hydroperoxid mit Hypochlorit

Apparatur: Anlaufgläser

Konzentrationen: $4 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; Natronbleichlauge 1:10.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.

Da das Maximum bei 634 μm von SELIGER (66) aufgenommen worden ist, wurde nur der langwellige Teil des Spektrums vermessen.

4.3 Sulfitoxidationen

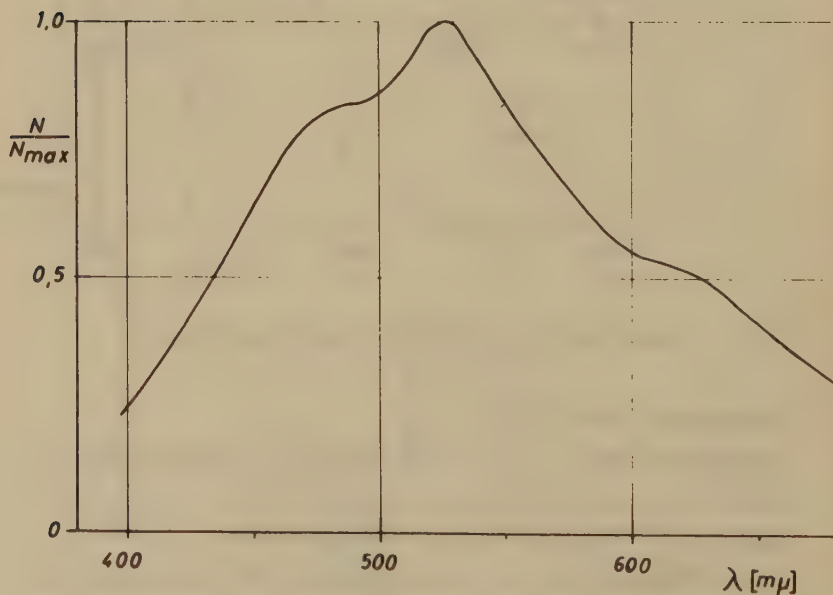
4.31 Durch Kupfer(II)ionen katalysierte Oxidation von Sulfit mit Luftsauerstoff

Apparatur: Verlauffilter

Konzentrationen: $1,7 \cdot 10^{-3}$ m Sulfit; $7 \cdot 10^{-5}$ m Kupfer(II)-sulfat; pH = 10,5.

Meßzeit: 0,5 bis 1,5 Minuten nach Reaktionsbeginn.

Die Konzentration der Reaktionspartner bei dieser Reaktion und den anderen untersuchten Oxidationen von Sulfit wurden an Hand der Arbeit von SCHMIDKUNZ (64) so gewählt, daß eine möglichst hohe Emission erhalten wird.



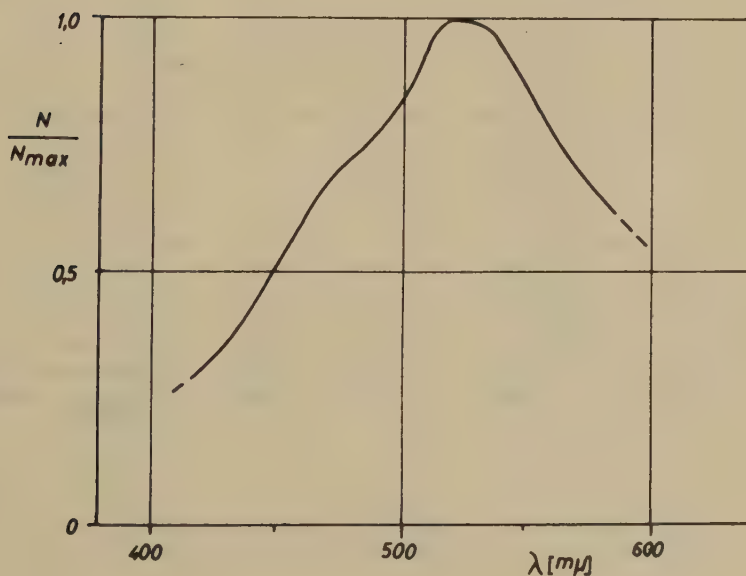
4.32 Durch Kupfer(II)ionen katalysierte Oxidation von Sulfid mit Luftsauerstoff in schwerem Wasser

Apparatur: Verlauffilter

Konzentrationen: $D_2O = 99,8\%$, andere Reaktionspartner wie bei 4.31.

Meßzeit: 1,0 bis 2,5 Minuten nach Reaktionsbeginn.

Wegen der geringen Menge des zur Verfügung stehenden schweren Wassers mußte das Spektrum in mehreren Abschnitten aufgenommen werden. Nach jedem Versuch, der vier Meßpunkte erfaßte, wurde das D_2O vom Reaktionsgemisch abdestilliert. Um zufällige Schwankungen innerhalb der verschiedenen Meßabschnitte auszugleichen, wurden die Punkte jedes Abschnittes auf den stets mit aufgenommenen Wert 525 m μ bezogen.

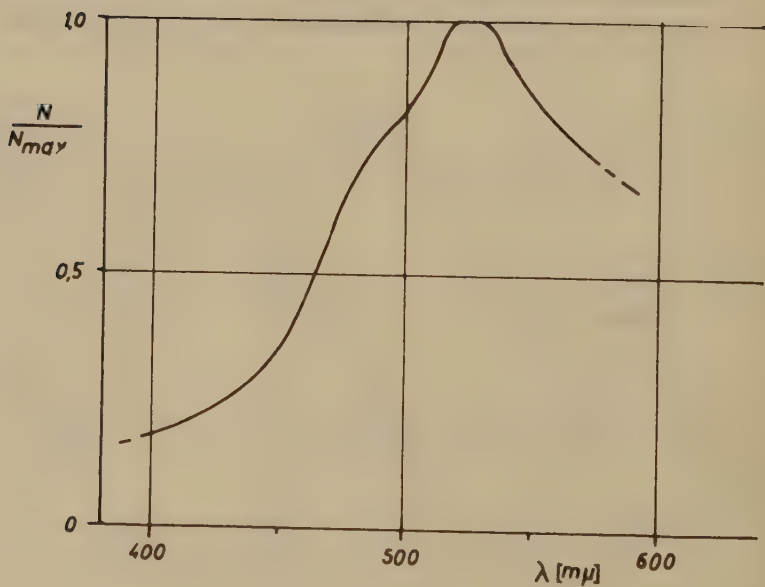


4.33 Durch Eisen(III)ionen katalysierte Oxidation von Sulfid mit Luftsauerstoff

Apparatur: Verlauffilter

Konzentrationen: $4 \cdot 10^{-3}$ m Sulfid; $5 \cdot 10^{-3}$ m Eisen(III)-sulfat; pH = 3,5.

Meßzeit: 0 bis 90 sec nach Reaktionsbeginn.

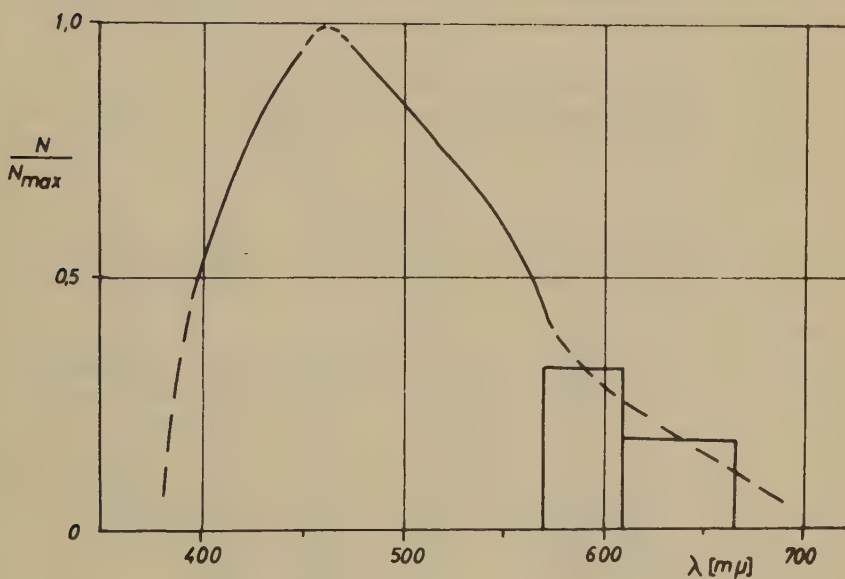


4.34 Oxidation von Sulfit mit Hydroperoxid

Apparatur: Verlauffilter und Anlaufgläser

Konzentrationen: $2 \cdot 10^{-3}$ m Sulfit; $1 \cdot 10^{-3}$ m Hydroperoxid; pH = 3,8.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.



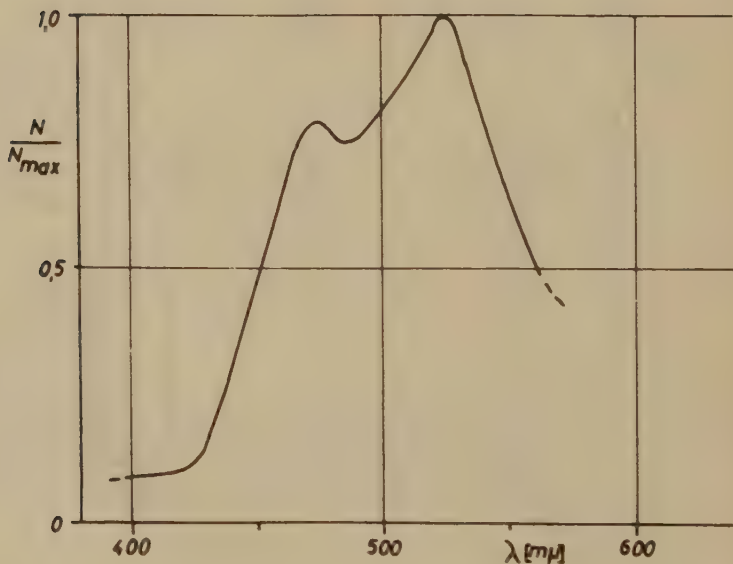
4.4 Fentons Reagenz

Apparatur: Verlauffilter

Konzentrationen: $4,2 \cdot 10^{-3}$ m Eisen(II)sulfat, $8,8 \cdot 10^{-3}$ EDTA;
 $3,0 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; pH = 7,2 (Phosphatpuffer).

Meßzeit: 0 bis 42 sec nach Reaktionsbeginn.

Bei dieser Reaktion, die von STAUFF und WOLF (63) untersucht worden ist, zeigt die Strahlung in Abhängigkeit von der Zeit erst ein steiles Maximum, dem sich dann ein breites zweites Maximum anschließt. Gemessen wurde das Spektrum des ersten Maximums.



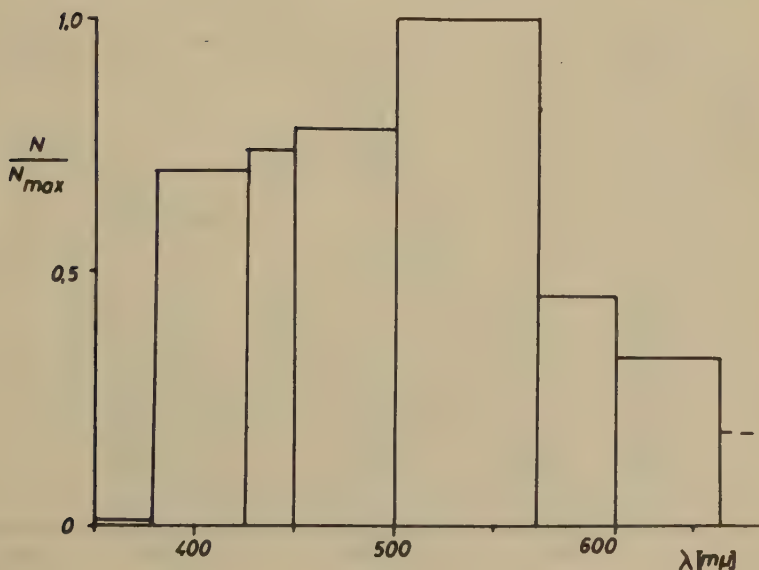
4.5 Reduktion von Ce(IV)sulfat mit Hydroperoxid

Apparatur: Anlaufgläser

Konzentrationen: $1,5 \cdot 10^{-3}$ m Cer(IV)sulfat; $5 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; 1 m Schwefelsäure.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.

Von SAITO und BIELSKI (16) sind mit Hilfe der Elektronenspinresonanz bei dieser Reaktion O_2H -Radikale nachgewiesen worden. Die Konzentrationen der Reaktionspartner entsprechen den von den Autoren gewählten Bedingungen, sind aber nicht als optimal im Hinblick auf die Intensität der Chemilumineszenzstrahlung anzusehen.



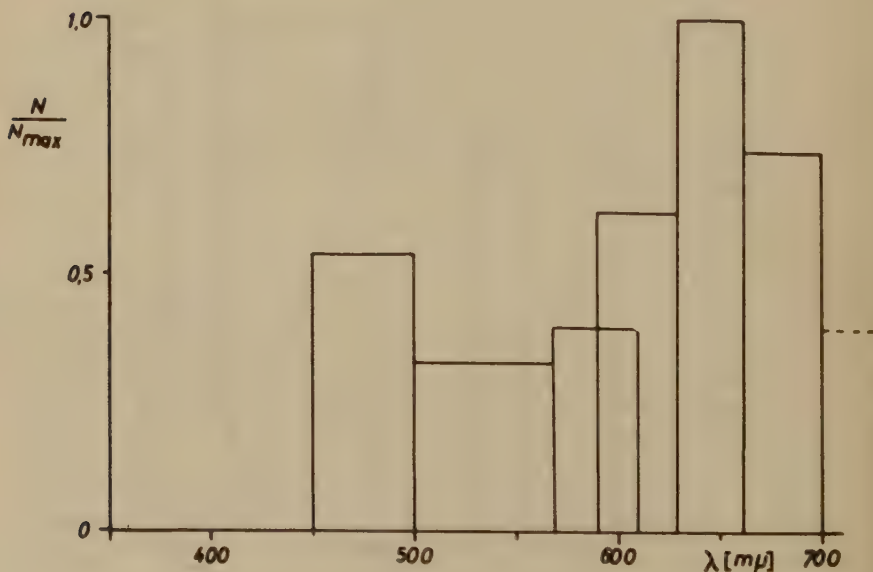
4.6 Oxidation von Titan(III)chlorid mit Hydroperoxid

Apparatur: Anlaufgläser

Konzentrationen: $4,5 \cdot 10^{-2}$ m Titan(III)chlorid; $1,8 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; $5 \cdot 10^{-2}$ m Salzsäure.

Meßzeit: 0 bis 10 sec nach Reaktionsbeginn.

DIXON und NORMANN (17) haben bei dieser Reaktion OH-Radikale mit der Elektronenspinresonanz nachweisen können. Für die Wahl der Konzentrationen gilt das unter 4.5 Gesagte. Um die Bildung des während der Reaktion entstehenden Peroxytitanats möglichst weit zurückzudrängen, wurde mit einem Überschuß an Hydroperoxid gearbeitet. Wegen der Absorption des Titan(III)ions und des Peroxytitanats ist der Verlauf des Spektrums unterhalb von 450 m μ unsicher. Beim Arbeiten in einem Flowsystem sollte wegen der stationären Konzentrationen am Meßort eine sichere Korrektur des Spektrums möglich sein.



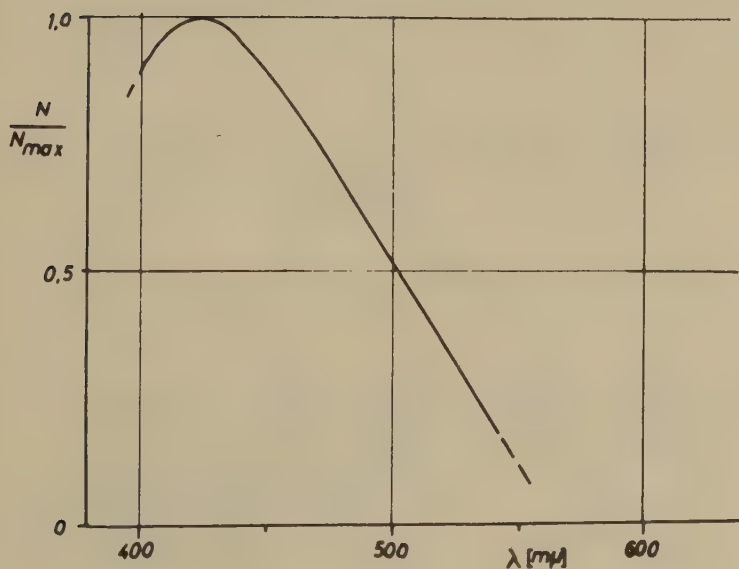
4.7 Katalytische Zersetzung von Hydroperoxid durch
durch Kupfer(II)tetramminsulfat

Apparatur: Verlauffilter

Konzentrationen: a) $6 \cdot 10^{-2}$ m Hydroperoxid; $2 \cdot 10^{-4}$ m Kupfer(II)sulfat; $5 \cdot 10^{-1}$ m Ammoniak. b) 2,4 m Hydroperoxid; $5,5 \cdot 10^{-4}$ m Kupfer(II)sulfat; 1,3 m Ammoniak.

Meßzeit: 0 bis 12 sec nach Reaktionsbeginn.

Die Spektren waren für beide Konzentrationen gleich.

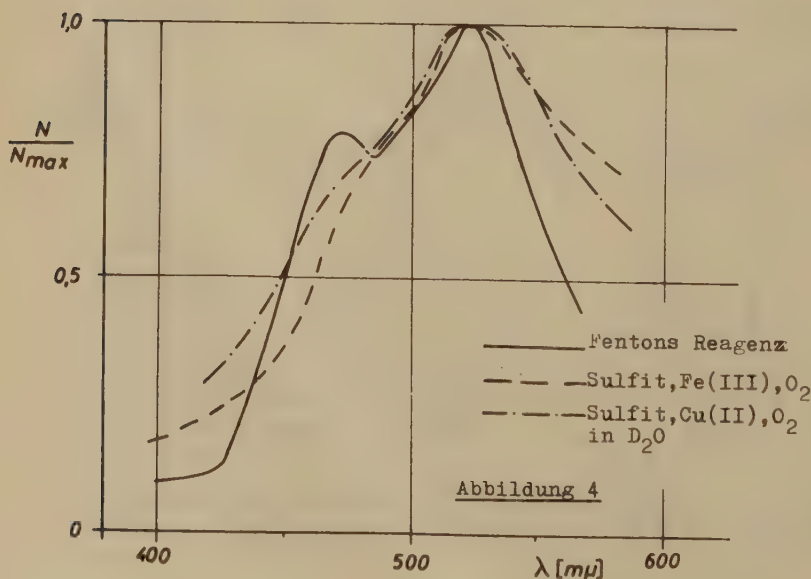


5. Diskussion

5.1 Der Träger der Chemilumineszenz

5.1.1 Vorbemerkung und Überblick

Wie schon in 1. kurz ausgeführt, folgt aus der Annahme eines einheitlichen Trägers der Chemilumineszenz notwendig die Ähnlichkeit der Spektren solcher Reaktionen, die die gleiche oder annähernd gleiche Anregungsenergie liefern. Mit anderen Worten, bei gleicher Anregungsenergie ist anzunehmen, daß stets ein und derselbe Zustand des Chemilumineszenzträgers angeregt wird. Weist also die Übereinstimmung von Spektren unterschiedlicher Reaktionen in einem bestimmten Energiebereich schon auf einen einheitlichen Strahlungsträger hin, so führt dann über die Analyse dieser Spektren der Weg zur Identifizierung des Trägers selbst. Wie die Abbildungen 4 und 5 sowie die Abbildung zu 4.23 und 4.24 zeigen, können wirklich für verschiedene Reaktionen die Spektren in Gruppen mit einheitlicher Form geordnet werden:



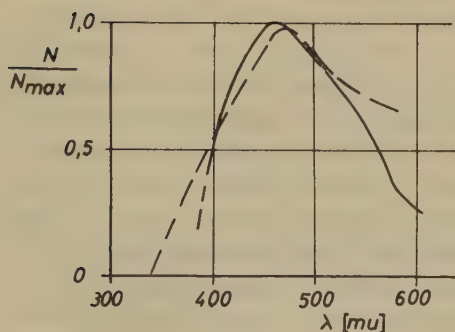


Abbildung 5
Sulfit, H_2O_2
Neutralisation
(nach RÜMMLER (8))

1) Die Spektren der Oxidation von Hydroperoxid durch Hypohalogenite mit Banden bei 635 und 690 bis 710 mμ sowie als Schultern angedeuteten Banden bei 535 bis 540 sowie im Bereich von 580 mμ (Abb. zu 4.23 und 4.24).

2) Die Spektren der durch Kupfer(II)- und Eisen(III)ionen katalysierten Oxidation von Sulfit mit Sauerstoff in leichtem und schwerem Wasser sowie von Fentons Reagenz mit einem Maximum bei 520 bis 535 mμ sowie einem zweiten Maximum bzw. einer unterschiedlich ausgeprägten Schulter bei 470 bis 480 mμ (Abb. 4).

3) Die Spektren der Oxidation von Sulfit mit Hydroperoxid sowie der Neutralisation mit einem Maximum zwischen 450 und 480 mμ (Abb.5).

4) Die Spektren der Oxidation von Harnstoff und Ammoniak mit Hypobromit. Die Spektren dieser Gruppe sind allgemein bei der Oxidation von Verbindungen mit NH_2 -Gruppen durch Hypohalogenit zu beobachten (8).

5.12 Die Spektren der Oxidation von Hydroperoxid mit Hypohalogeniten

Aus der Übereinstimmung der Spektren für die Oxidation des Hydroperoxids mit Hypochlorit und Hypobromit folgt, daß die Strahlung hier nicht von angeregten Halogenen oder Halogenverbindungen emittiert wird. Die andere Komponente dieses Reaktionstyps, das Hydroperoxid, ist auch aus der Diskussion auszuschließen, da angeregte Zustände im vermessenen Spektralbereich nicht bekannt sind (9). (Nach GROSSWEINER und MATHESON (65) löscht Hydroperoxid die Fluoreszenz und Thermolumineszenz von Eis). Bei der Untersuchung dieser Reaktion haben schon GROH und KIRRMANN (28) die Banden bei 580 und 635 m μ gefunden und ihre Unabhängigkeit von der Art des Hypohalogenits festgestellt. Die Autoren haben dabei darauf hingewiesen, daß eine gute Übereinstimmung zwischen diesen Banden und den Sauerstoffbanden α und α' besteht. Von SELIGER (66) ist das Hauptmaximum bei der Oxidation durch Hypochlorit genauer mit 634,8 m μ vermessenen worden, für das gleiche Maximum bei der Oxidation durch Hypobromit wird hier ein Wert von 633 m μ erhalten. Zusätzlich dazu ist ein steiles Maximum bei 690 bis 710 m μ sowie eine Schulter bei 525 bis 540 m μ zu beobachten. Ein Vergleich mit den atmosphärischen Sauerstoffbanden (Tab. 1) zeigt, daß bei dieser Reaktion die als Maxima gefundenen bzw. als Schulter angedeuteten Banden mit den vier atmosphärischen Sauerstoffbanden B, α , α' und α'' koinzidieren. Im Zusammenhang mit den oben angeführten Tatsachen, die die Anregung anderer Komponenten dieses Systems ausschließen, ist dieses Ergebnis als sicherer Beweis dafür anzusehen, daß Sauerstoffmoleküle Träger der Chemilumineszenz sind.

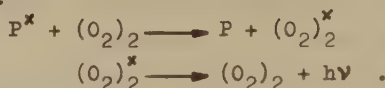
Offen bleibt dabei noch die Frage, ob die angeregten Zustände dem Sauerstoffmolekül O₂ oder dem van der Waals Doppelmolekül bzw. dem Stoßkomplex (O₂)₂ zuzuordnen sind.

Aus dem Termschema (Tab. 1 und 2) geht hervor, daß nur das Maximum bei 690 bis 710 m μ eindeutig einem $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ Übergang (1-0 oder 2-1) des Sauerstoffmoleküls zuzuordnen ist. Bei den anderen Übergängen ist wegen der geringen Differenz der Terme eine spektroskopische Unterscheidung zwischen dem Sauerstoffmolekül O_2 und dem Doppelmolekül bzw. Stoßkomplex $(O_2)_2$ nicht möglich. Für die am kurzwelligen Ende des Spektrums liegenden Banden wären bei ihrer Diskussion als $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ Übergänge jedoch Übergänge von hohen angeregten Schwingungszuständen des oberen Zustandes aus anzunehmen, was nach den allgemeinen Erfahrungen bei Fluoreszenzspektren als unwahrscheinlich anzusehen ist. Auf der anderen Seite erscheint es durchaus möglich, daß die Emission von einem Stoßkomplex zweier angeregter Sauerstoffmoleküle ausgeht.

Es sei darauf hingewiesen, daß das Maximum bei 635 m μ als Schulter im Spektrum der mit Kupfer(II)ionen katalysierten Oxidation von Sulfit (4.31) und als Maximum bei der Reduktion von Hydroperoxid mit Titan(III)ionen (4.6) zu finden ist. BOWEN und LLOYD (84) haben bei der Oxidation eines Gemischs von Formaldehyd und Pyrogallol durch Hydroperoxid in stark alkalischem Medium eine diesem Maximum entsprechende Bande beobachtet.

In einer unlängst erschienenen Arbeit über die Chemilumineszenz bei der Oxidation von Hydroperoxid durch Hypochlorit nimmt auch KASHA (85) molekularen Sauerstoff als Träger der Chemilumineszenz an. Seine Interpretation unterscheidet sich von der hier vertretenen Auffassung in der völligen Ablehnung von $(O_2)_2$ Assoziaten als mögliche Chemilumineszenzträger und in der Zuordnung der Banden. Die von ihm bei 635 und 703 m μ beobachteten Maxima werden der O-O bzw. O-1 Bande des Überganges $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-$ in Wasser gelöster Sauerstoffmoleküle zugeordnet. Dieser Zuordnung entspricht eine Verschiebung der O-O Bande

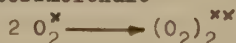
durch das Lösungsmittel von 2593 cm^{-1} zu hohen Frequenzen, während der zwischen beiden Banden gemessene Abstand mit der Schwingungsfrequenz des Sauerstoffmoleküls im Grundzustand zusammenfällt. Wegen der Vielzahl der Faktoren, die den Lösungsmiteleinfluß auf Schwingungs- und Elektronenübergänge bestimmen (46), ist eine kritische Diskussion dieser Annahme nicht möglich. Das von KASHA (85) vorgebrachte Argument gegen die von STAUFF (9) diskutierte Rolle von $(\text{O}_2)_2$ Assoziaten bzw. Stoßkomplexen als mögliche Chemilumineszenzträger, in Wasser sei die Existenz von $(\text{O}_2)_2$ Assoziaten kaum möglich^{x)}, wäre nur dann entscheidend, wenn man annimmt, daß die Energie angeregter Reaktionsprodukte P^* auf schon vorhandene $(\text{O}_2)_2$ Assoziat übertragen und dann abgestrahlt wird:



Wie jedoch weiter unten bei der Untersuchung der Anregungsreaktionen gezeigt wird, ist ein derartiger Mechanismus wenig wahrscheinlich. Die hier vertretene Auffassung, daß angeregte Sauerstoffmoleküle direkt als Reaktionsprodukt entstehen, wird auch von KASHA (85) für die von ihm untersuchte Reaktion geteilt. Wie in 5.25 ausgeführt, sollte unter Berücksichtigung der pK-Werte für H_2O_2 , HOBr und HOCl (70,71) die Oxidation von Hydroperoxid mit Hypohalogenit nach



ablaufen. Die entsprechenden Reaktionsenthalpien (70,71,72) von 27 (Hypobromit) bzw. 35 kcal/Mol (Hypochlorit) liegen jedoch niedriger als die zur Anregung der beobachteten Banden notwendige Energie. Deshalb wird in 5.25 der Stoß zweier angeregter Sauerstoffmoleküle



diskutiert.

^{x)}

Unter Berufung auf eine Arbeit von C.M.KNOBLER (Dissertation, Drukkerij Pasmans, 'S-Gravenhage 1961), nach der die Existenz von $(\text{O}_2)_2$ selbst in flüssigem Sauerstoff zweifelhaft ist.

Die entscheidende Frage für die Bedeutung von $(O_2)_2$ Assoziaten bzw. Stoßkomplexen lautet also nicht: Ist die Existenz von $(O_2)_2$ Assoziaten im Reaktionsmedium möglich ? sondern: Kann eine Emission von angeregten $(O_2)_2$ Stoßkomplexen aus, die während der Reaktion auftreten, durch Zweielektronenübergänge hervorgerufen werden?

Hier wird die Grenze deutlich, die der Interpretation der in diesen Arbeiten untersuchten Chemilumineszenzen durch den derzeitigen Stand vor allem der Quantentheorie der Moleküle gegeben ist. Aussagen, die darüber hinausgehen, können ihrer Natur nach nur in einem gegenseitigen Abwägen von Annahmen bestehen.

5.13 Die Spektren der katalysierten Sulfitoxidation und von Fentons Reagenz

Die gute Übereinstimmung der Spektren der katalysierten Oxidation von Sulfit in Gegenwart von Eisen(III)- bzw. Kupfer(II)ionen schließt angeregte Metallkomplexe als Chemilumineszenzträger aus. Beim Übergang von H_2O zu D_2O als Lösungsmittel ist keine signifikante Verschiebung des Spektrums zu beobachten. Setzt man voraus, daß angeregte Schwingungszustände auftreten, dann scheint es unwahrscheinlich, daß angeregte OH - und O_2H -Radikale Träger der Chemilumineszenz sind. Ebenfalls scheiden Sulfitradikale und andere schwefelhaltige Verbindungen wegen der Gleichheit der Spektren der Sulfitoxidation und von Fentons Reagenz als Chemilumineszenzträger aus. So weisen auch in dieser Gruppe die experimentellen Ergebnisse auf Sauerstoff als Träger der Chemilumineszenz hin. Gestützt wird dieser Befund noch durch die Tatsache, daß das Maximum bei 520 bis 535 m μ auch als Schulter in den Spektren der Gruppe 1) zu finden ist, wie auch die bei der Sulfitoxi-

dation deutliche Schulter im Bereich von 620 bis 640 mp als Maximum den Spektren dieser Gruppe zugehört. Das Maximum stimmt mit dem Übergang ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ (4-0) des Sauerstoffmoleküls und noch besser mit dem Übergang ${}^1\Delta \quad {}^1\Delta + 2\omega \rightarrow {}^3\Sigma_g^+ \Sigma_g^-$ des Doppelmoleküls bzw. Stoßkomplexes $(O_2)_2$ überein. Für die Schulter bzw. das zweite Maximum bei 470 bis 480 mp wäre entsprechend anzunehmen ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-$ (6-0) mit dem Sauerstoffmolekül O_2 als Träger bzw. ${}^1\Delta \quad {}^1\Delta + 4\omega \rightarrow {}^3\Sigma_g^+ \Sigma_g^-$ oder besser ${}^1\Delta \quad {}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^+ \Sigma_g^-$ mit $(O_2)_2$ als Träger des Spektrums.

Zu deuten bleibt noch das zwischen den beiden Banden angedeutete Minimum. Es ist einerseits möglich, daß jede Bande durch eine besondere Reaktion angeregt wird, oder andererseits, daß für beide Banden die gleiche Reaktion die Anregungsenergie liefert. An Hand der Experimente kann zwischen beiden Möglichkeiten nicht unterschieden werden. Nimmt man an, daß beide Banden durch die gleiche Reaktion angeregt werden, dann stellt sich die Frage, weshalb keine Anregung der dazwischen bei 500 mp liegenden Zustände erfolgt. Parenthetisch sei auf eine interessante Möglichkeit zur Deutung dieses Phänomens hingewiesen. Aus den Messungen von ELLIS und KNESER (31), SALOW und STEINER (35) sowie DIANOV-KLOKOV (39) geht eindeutig hervor, daß die bei 495 mp liegende Bande des Überganges ${}^1\Delta \quad {}^1\Delta + 3\omega \rightarrow {}^3\Sigma_g^+ \Sigma_g^-$ sowohl in flüssigem als auch in komprimiertem gasförmigen Sauerstoff bedeutend niedrigere Intensitäten als die benachbarten Banden zeigt. In flüssigem Sauerstoff ist die Absorptionsintensität dieser Bande etwa zehn- bis fünfzigmal schwächer als die der Banden ${}^1\Delta \quad {}^1\Delta + 2\omega$ und ${}^1\Delta \quad {}^1\Sigma_g^+$ bei 533 und 477 mp. Damit würde sich ohne weiteres der experimentell gewonnene Befund deuten lassen. Ungewiß ist jedoch, von der Annahme einer einzigen Anregungsreaktion abgesehen, ob die unter völlig anderen Bedingungen erhaltenen Ergebnisse auf die hier ausgeführten Versuche über-

tragen werden können.

Inwieweit den meist geringen Unterschieden der Spektren dieser Gruppe im kurzwelligen Teil eine besondere Bedeutung zuzuschreiben ist, kann nach diesen Messungen noch nicht entschieden werden. Häufig liegen die Differenzen innerhalb der beobachteten Schwankungen.

5.14 Die Spektren der Neutralisation und der Oxidation von Sulfit mit Hydroperoxid

Beide hier untersuchte Reaktionen laufen in metallfreien Systemen ab. Damit scheiden von vornherein Metallkomplexe als Träger der Chemilumineszenz aus, gleichfalls Sulfitradikale und andere schwefelhaltige Verbindungen, da das beobachtete Maximum auch in einem schwefelfreien System, der Neutralisation, auftritt. Über die Rolle von OH- bzw. O₂H-Radikalen als mögliche Träger der Chemilumineszenz kann in diesem Fall nichts gesagt werden. Wegen der guten Übereinstimmung des Maximums dieser Gruppe mit dem zweiten Maximum bzw. der Schulter in den Spektren der Gruppe 2) ist jedoch auch hier mit großer Wahrscheinlichkeit Sauerstoff Träger der Chemilumineszenz. Das relativ breite Maximum ließe sich gut durch eine gleichzeitige Anregung von ${}^1\Delta\text{ }{}^1\Sigma_g^+$ (477 mμ) und ${}^1\Delta\text{ }{}^1\Sigma_g^+ + \omega$ (448 mμ) des Doppelmoleküls bzw. Stoßkomplexes (O₂)₂ interpretieren, für O₂ durch die Übergänge ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-, 6-0$ und $7-0$. Im Hinblick auf die Unterscheidung zwischen O₂ und (O₂)₂ gelten auch hier die in 5.13 gemachten Ausführungen. Aus zwei Gründen ist es aber unwahrscheinlich, daß die Übergänge ${}^1\Sigma_g^+ \rightarrow {}^3\Sigma_g^-, 6-0$ und $7-0$ stattfinden. Neben der Stoßdesaktivierung der hohen Schwingungszustände, die bei metastabilen Zuständen sich besonders stark auswirken sollte, sind auch nach dem FRANCK-CONDON-Prinzip derartige Übergänge kaum zu erwarten, da sich die Potentialkurven für das Sauerstoff-

molekül in beiden Zuständen nur geringfügig unterscheiden (73).

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß nicht nur in jeder der drei Gruppen mit Spektren ähnlicher Form ein und derselbe Stoff als Träger der Chemilumineszenz auftritt, sondern daß darüber hinaus, gestützt auf die Koinzidenzen zwischen den Spektren der verschiedenen Gruppen untereinander und die Analyse der jeweiligen Gruppen selbst, für alle Gruppen Sauerstoff als einheitlicher Chemilumineszenzträger anzunehmen ist.

Offen bleibt an dieser Stelle noch der Mechanismus, der zur Anregung des Sauerstoffs führt. Es ist zwischen zwei Möglichkeiten zu unterscheiden, der Träger der Chemilumineszenz verläßt als angeregtes Reaktionsprodukt das Reaktionsknäuel, oder er ist eine Komponente des Systems, auf die die Energie eines angeregten Reaktionsproduktes übertragen wird. Genauer zu diesem Problem soll bei der Diskussion der Anregungsreaktion gesagt werden. Darauf hingewiesen sei jedoch, daß für die Reaktionen, bei denen Sauerstoff nicht direkt als Reaktionspartner auftritt, keine Abhängigkeit der Chemilumineszenz vom Sauerstoffgehalt der Lösung zu finden ist. Dieses Ergebnis spricht dafür, daß angeregte Sauerstoffmoleküle direkt im Reaktionsverlauf entstehen.

5.15 Die Spektren der Oxidation von Harnstoff und Ammoniak durch Hypobromit

Die Spektren der Oxidation von Harnstoff und Ammoniak mit Hypobromit unterscheiden sich deutlich von den Spektren der anderen Gruppen. Sie sind durch eine bei etwa 400 m μ beginnende Emission, die kontinuierlich nach dem langwelligen Bereich hin ansteigt, ausgezeichnet. Nur die Oxidation von Harnstoff weist ein schwaches Maximum bei

630 bis 640 m μ auf. Nach STAUFF und RÜMMLER (8), die den kurzwelligen Teil der Spektren vermessen haben, sind diese unabhängig vom benutzten Hypohalogenit und für eine Vielzahl von Verbindungen, die NH₂-Gruppen enthalten, gleich. Halogene und halogenhaltige Verbindungen scheiden so als mögliche Träger der Chemilumineszenz aus. Die weitestgehende Übereinstimmung der Spektren macht wahrscheinlich, daß sowohl die Anregungsreaktion als auch der Träger der Chemilumineszenz für alle untersuchten Fälle gleich sind. Wegen der wenig differenzierten Struktur der Spektren ist es schwer, Aussagen über die Natur des Strahlungsträgers zu machen. Da Maxima fast völlig fehlen, ist anzunehmen, daß in dem vermessenen Spektralbereich die Energiezustände des Trägers dicht benachbart liegen. In der Gasphase sind von 420 bis 830 m μ die sogenannten α -Banden des Ammoniaks, die dem NH₂-Radikal (siehe 2.23) zugeordnet werden, zu finden. Die Übereinstimmung ist auffällig. Ob ihr tiefere Bedeutung zuzusprechen ist, bleibt fraglich. Nach STAUFF und SCHMIDKUNZ (7) ist bei der Oxidation von Harnstoff durch Hypochlorit mit dem Auftreten von OH- nicht aber NH₂-Radikalen zu rechnen. Das bei der Oxidation von Harnstoff angedeutete Maximum zwischen 630 und 640 m μ fällt mit dem Übergang $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Sigma_g^-(2-0)$ des O₂-Moleküls zusammen.

5.2 Die Anregungsreaktion

5.21 Vorbemerkung

Bei hinreichender Dichte anregbarer und emissionsfähiger Zustände im untersuchten Energiebereich kann die Energie, die einem in einem Chemilumineszenzspektrum zu beobachtenden Maximum entspricht, als untere Grenze für die Reaktionsenthalpie der Anregungsreaktion angesehen werden. Fraglich ist jedoch, ob in jedem Fall das kurzwellige

Ende des Spektrums als obere Grenze für die Reaktionsenthalpie zu betrachten ist. Denn von vornherein ist nicht auszuschließen, daß Zustände mit einer höheren Energie als der Reaktionsenthalpie durch Stöße zweier schon angeregter Moleküle oder Radikale erreicht werden können. Ein ziemlich sicheres Beispiel hierfür bildet die Entstehung von OH-Radikalen im ersten angeregten elektronischen Zustand $^2\Sigma^+$ durch Stoß zweier im Grundzustand schwingungsangeregter OH-Radikale (42). Allerdings läuft diese Reaktion in der Gasphase ab.

Besonders im Hinblick auf die von STAUFF (9) und auch hier diskutierte Emission angeregter $(O_2)_2$ -Doppelmoleküle, die möglicherweise als Stoßkomplex zweier angeregter Sauerstoffmoleküle aufgefaßt werden können, kann das Auftreten derartiger Verhältnisse auch in Lösung nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden.

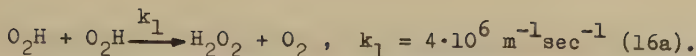
5.22 Das Spektrum der Oxidation von Hydroperoxid mit Cer(IV)sulfat

Die Reaktion von Hydroperoxid mit Cer(IV)ionen, die nach



O_2H -Radikale liefert, zeichnet sich wie die Reaktion mit Titan(III)ionen, dort werden OH-Radikale produziert, gegenüber allen anderen Chemilumineszenzreaktionen, bei denen Radikalreaktionen als Quelle der Anregungsenergie angesehen werden, dadurch aus, daß hier mit Hilfe der Elektronenspinresonanz die Radikale direkt nachzuweisen sind (16,17).

Das Maximum des der Reaktion zugehörigen Spektrums (4.5) liegt etwa zwischen 510 und 550 m μ . Ihm entspricht eine Energie von 52 bis 56 kcal/Mol. Bei einem Unterschuß an Cer(IV)ionen reagieren die O_2H -Radikale vor allem nach

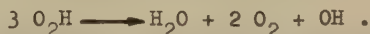


Bei der Rekombination werden 58 (EVANS) bzw. 44 kcal/Mol (GRAY) frei. Der Vergleich mit der für die Anregung des Maximums notwendigen Energie, die als untere Grenze für die Reaktionsenthalpie anzusehen ist, zeigt, daß eine gute Übereinstimmung mit dem Wert nach EVANS besteht, nicht aber mit dem von GRAY angegebenen. Da bei der Rekombination direkt Sauerstoff frei wird und keine Abhängigkeit der Chemilumineszenz vom Sauerstoffgehalt der Lösung festgestellt werden kann, ist es begründet anzunehmen, daß die Anregung des Chemilumineszenzträgers direkt nach



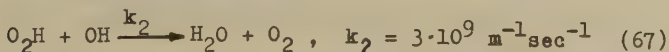
erfolgt.

Ungewiß bleibt, welche Reaktion für die Anregung des kurzwelligen Teils des Spektrums verantwortlich ist. Zu denken wäre an die Rekombination von drei O_2H -Radikalen



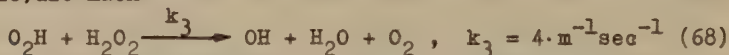
Der zugehörigen Reaktionsenthalpie entsprechen Wellenlängen von 325 (EVANS) bzw. 440 mp (GRAY). Scheidet der Wert von GRAY von vornherein hier aus, so sollte nach EVANS eine weitere Ausdehnung des Emissionsspektrums, das etwa bei 380 mp abbricht, nach dem nahen UV zu erwarten sein, zumal nach dem Termschema des Sauerstoffmoleküls bzw. des Doppelmoleküls oder "statistischen" Stoßkomplexes $(\text{O}_2)_2$ und nach den Beobachtungen bei anderen Reaktionen (Neutralisation) in diesem Gebiet noch emissionsfähige Zustände vorhanden sind.

Ebenfalls ist es fraglich, ob eine Rekombination von O_2H - und OH -Radikalen nach

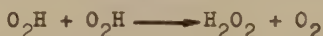


als Energiequelle anzusehen ist. Wenn auch die Reaktions-

enthalpie der Energie des beobachteten Spektralbereichs entspricht (370 mμ nach EVANS bzw. 405 mμ nach GRAY), ist es doch unwahrscheinlich, daß für diese Reaktion OH-Radikale, die nach



entstehen können, in hinreichendem Maße gebildet werden. Eine Abschätzung unter Annahme eines $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2\text{H}$ -Verhältnisses von etwa 10^4 läßt es zwar möglich erscheinen, daß die Rekombination zwischen O_2H - und OH-Radikalen in einem mit der Rekombination von O_2H -Radikalen vergleichbarem Maße stattfindet. Wäre das tatsächlich der Fall, dann sollten O_2H -Radikale nicht nur nach



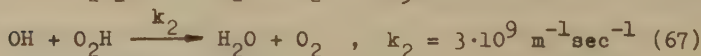
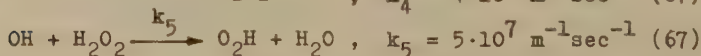
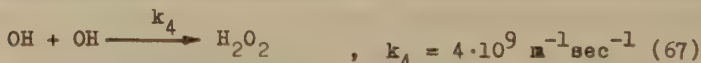
verschwinden. Dafür geben aber die Messungen von BIELSKI und SAITO (16a) keine Anhaltspunkte.

5.23 Das Spektrum der Reduktion von Hydroperoxid mit Titan(III)chlorid

Dem Maximum des Spektrums der Reaktion



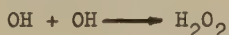
bei 630 bis 650 mμ (4.6) entspricht eine Energie von etwa 45 kcal/Mol. Mögliche Reaktionen der von DIXON und NORMAN (17) in diesem System durch Elektronenspinresonanz direkt nachgewiesenen OH-Radikale sind



Die Rekombination von OH-Radikalen ist im Hinblick auf die Geschwindigkeitskonstanten und die primär bestehende Abwesenheit von O_2H -Radikalen als Reaktion anzusehen, über

die die Mehrzahl der OH-Radikale reagieren wird. Nach EVANS und GRAY entsprechen der Enthalpie dieser Reaktion Wellenlängen von 610 bzw. 570 mμ. Während der Wert von EVANS gut mit dem Experiment übereinstimmt, sollten bei Richtigkeit der von GRAY angegebenen Reaktionsenthalpie die Sauerstoffterme bei 580 mμ angeregt werden. Auch hier ist also wie in 5.22 eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nur mit den thermodynamischen Angaben von EVANS zu erreichen.

Unter der Annahme, daß die H_2O_2 -Konzentration beträchtlich größer als die der OH-Radikale ist, sollte auch die Rekombination zwischen O_2H - und OH-Radikalen, deren Enthalpie Wellenlängen von 370 (EVANS) bzw. 405 mμ (GRAY) entsprechen, maßgeblich am Reaktionsgeschehen beteiligt sein. Als Anregungsreaktion ist diese Reaktion gegenüber der Rekombination von OH-Radikalen



dadurch begünstigt, daß direkt angeregte Sauerstoffmoleküle nach



entstehen können, während im anderen Fall die Reaktionsenthalpie auf Sauerstoffmoleküle erst übertragen werden muß. Das zweite Maximum im Spektrum zwischen 450 und 500 mμ - wegen der starken Absorption des intermediär entstehenden Peroxitanats ist es nicht auszuschließen, daß der wahre Wert des Maximums kurzweiliger liegt - kann mit dieser Rekombination gedeutet werden.

5.24 Die Spektren der katalysierten Sulfitoxidation und von Fentons Reagenz

In der Umgebung des Maximums stimmen die Spektren dieser

Gruppe sehr gut mit dem in 5.22 besprochenen Spektrum der Oxidation von H_2O_2 mit Ce(IV) -Ionen überein. Danach sollte die Rekombination von O_2H -Radikalen entscheidenden Anteil an den in diesen Systemen ablaufenden Radikalreaktionen haben.

Nach dem von SCHMIDKUNZ (69) vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus für die katalysierte Sulfitoxidation sind schon beim Primärschritt dieser Reaktion O_2H -Radikale zu erwarten.

Wenn hier die aus dem Spektrum zu folgernde Radikalreaktion mit der aus kinetischen Messungen abzuleitenden übereinstimmt, so gestaltet sich die Analyse des Spektrums von Fentons Reagenz schwieriger. Zumindest weist das Spektrum darauf hin, daß neben der Primärreaktion (70)



die O_2H -Radikale liefernde Reaktion der entstandenen Eisen(III)-Ionen mit H_2O_2 nach



mit beträchtlicher Geschwindigkeit ablaufen muß.

In 5.13 ist die Frage angeschnitten worden, ob das zweite, häufig nur als Schulter angedeutete Maximum bei 470 bis 480 m μ durch die gleiche Reaktion wie das Hauptmaximum angeregt wird. Der Reaktionsenthalpie der O_2H -Rekombination entspricht nach EVANS aber nur eine Wellenlänge von 495 m μ . Die Bildungsenthalpie des O_2H in der Gasphase ist gut bekannt (82) und nach GRAY (61) sind die von EVANS (59) angenommenen Lösungswärmen schon obere Grenzwerte. Hiernach wären 495 m μ die kurzwellige Grenze des durch die Reaktion anregbaren Spektralbereichs. Jedoch sind wegen der unbekannten Wechselwirkung der Radikale in wässriger Lösung auch die Annahmen von GRAY mit Vorbehalt anzusehen.

Im Folgenden werden einige Details der Spektren betrachtet. Grundlage der Diskussion bilden die in komprimiertem gasförmigem und flüssigem Sauerstoff (31,35,39) gemessenen Absorptionsintensitäten der Banden des Doppelmoleküls bzw. "statistischen" Stoßkomplexes. Da es ungewiß ist, ob die so erhaltenen Daten auf die hier untersuchten Systeme übertragen werden können, kommt den Ausführungen nur das Gewicht von Hinweisen zu. Der Rekombinationsenergie von OH- und O_2H -Radikalen entspricht nach EVANS eine Wellenlänge von 370 mp. Im Modell der Strahlung als einer von dem Stoßkomplex zweier Sauerstoffmoleküle ausgehenden ist daher anzunehmen, daß durch die Rekombination der Term $'\Delta'\Sigma_2^+ + 3\omega$ des Doppelmoleküls bei 397 mp angeregt wird. Die Absorptionsintensität dieser Bande ist etwa um drei Zehnerpotenzen niedriger als die der dem Schwingungsgrundzustand von $'\Delta'\Sigma_2^+$ entsprechenden Bande bei 477 mp. (39). Der wegen der möglichen Stoßdesaktivierung höherer Schwingungszustände meist in Emission begünstigte Schwingungsgrundzustand des angeregten Zustandes weist also auch eine bedeutend größere Übergangswahrscheinlichkeit auf. Dadurch läßt sich zwanglos erklären, daß statt eines Maximums bei 397 mp das Maximum bei 470 bis 480 mp auftritt, Anregung eines höheren Schwingungszustandes von $'\Delta'\Sigma_2^+$, Emission vorwiegend vom Grundzustand aus.

Ähnliches sollte dann für das Spektrum der katalysierten Sulfitoxidation zu erwarten sein. Die Enthalpie der O_2H -Rekombination gestattet die Anregung von $'\Delta'\Delta + 2\omega$ (533 mp), möglicherweise auch noch von $'\Delta'\Delta + 3\omega$ (495 mp). Bei der durch Kupfer(II)- und Eisen(III)ionen katalysierten Sulfitoxidation wird jedoch das Maximum des Spektrums bei Wellenlängen beobachtet, die dem Übergang von $'\Delta'\Delta + 2\omega$ und nicht vom Grundzustand aus entsprechen. Die Deutung des unterschiedlichen Verhaltens ist mit der Beobachtung möglich, daß bei $'\Delta'\Sigma_2^+$ die Intensitäten für die Übergänge vom disku-

tierten angeregten Schwingungszustand und dem Schwingungsgrundzustand aus sich um drei Zehnerpotenzen unterscheiden, bei ${}^4\Delta$ aber nur um knapp eine Zehnerpotenz (39).

Bei gleichzeitiger Produktion von OH- und O_2H -Radikalen sollte auch die Rekombination zwischen beiden Radikalen (siehe 5.22 und 5.23)



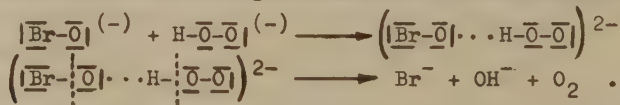
in merklichem Maße ablaufen. Gestützt wird diese Annahme durch das noch jenseits von 400 mμ liegende kurzwellige Ende des Spektrums.

5.25 Die Spektren der Oxidation von Hydroperoxid mit Hypohalogenit

Im stark alkalischen Bereich entspricht der Stöchiometrie der Reaktion zwischen Hydroperoxid und Hypobromit bei Berücksichtigung der pK-Werte für H_2O_2 und HOBr von 11,8 und 8,6 (70,71) die Gleichung

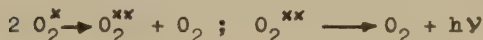
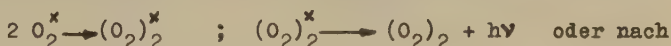


Der Mechanismus der Reaktion ist in diesem pH-Bereich nicht untersucht. Es kann aber angenommen werden, daß die Gleichung für den Reaktionsmechanismus mit der stöchiometrischen Gleichung übereinstimmt und unter Berücksichtigung des "transition state" folgendermaßen zu formulieren ist:



Bei Gültigkeit dieses Mechanismus kommt der entwickelte Sauerstoff allein aus dem Hydroperoxid, eine Spaltung der O-O-Bindung des Hydroperoxids findet nicht statt. Für niedrige pH-Werte bestätigen das Isotopenversuche von CAHILL und TAUBE (74). GROH und KIRRMANN (28) haben angenommen, daß im Verlauf der Reaktion aktivierte Sauerstoff-

moleküle entstehen. Da zur Anregung der von ihnen beobachteten Maxima die Reaktionsenthalpie nicht ausreicht, nehmen die Autoren an, daß ein Emissionsakt auf zwei molekulare Reaktionsabläufe kommt und diskutieren den Stoß zweier angeregter Sauerstoffmoleküle. Nach diesen Vorstellungen stände im Stoßkomplex maximal die doppelte Reaktionsenthalpie, 54 kcal/Mol bei der Oxidation mit Hypobromit (70,71,72), zur Verfügung. Das kurzwellige Ende des Spektrums sollte dann durch einen anregbaren Zustand des Sauerstoffs unterhalb der dieser Energie entsprechenden Wellenlänge von 528 mμ gegeben sein. Die experimentell beobachtete Grenze des Spektrums stimmt damit überein (Abb. zu 4.23). Bei der Stellung des Verlauffilters auf 525 mμ und einer Halbwertsbreite von 17 mμ werden noch 80 Impulse pro Reaktionsablauf gezählt, während bei 500 mμ kein Signal zu beobachten ist. Ob die Emission nach



erfolgt, kann nur für das Maximum bei 690 bis 710 mμ entschieden werden. Ihm entsprechen die Übergänge ${}^1\Sigma_g^+ + \omega \longrightarrow {}^3\Sigma_g^-$ und ${}^1\Sigma_g^+ + 2\omega \longrightarrow {}^3\Sigma_g^- + \omega$ des Sauerstoffmoleküls. Übergänge des Doppelmoleküls finden in diesem Bereich nicht statt.

Analoges gilt für die Oxidation mit Hypochlorit. Wegen des pK-Wertes von 7,4 für HOCl (71), kann auch hier Hypohalogenit nur in der Form des Anions reagieren. Da die Enthalpie der Oxidationsreaktion mit Hypochlorit nur 35 kcal/Mol beträgt, ist für die Anregung ebenfalls ein Mechanismus wie bei der Oxidation mit Hypobromit anzunehmen.

5.3 Chemilumineszenz und katalytische Zersetzung von Hydroperoxid durch Metallkomplexe

Von besonderem Interesse im Hinblick auf biochemische Fragestellungen ist die bei der katalytischen Zersetzung von Hydroperoxid durch Metallkomplexe auftretende Chemilumineszenz. Die meisten dieser Komplexe sind als Katalasemodelle anzusehen (75,76,77). Im Gegensatz zu den Reaktionen von H_2O_2 mit Cer(IV)- und Titan(III)ionen, bei denen Radikale direkt nachzuweisen sind (16,17), ist hier das Auftreten freier Radikale unwahrscheinlich (75,77,78). Bestätigt wird diese Annahme durch die Unempfindlichkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit gegenüber Inhibitoren. Um zu wissen, welches Gewicht in diesen Systemen Chemilumineszenzuntersuchungen beizulegen ist, war festzustellen, ob Strahlung hier durch die über Metallkomplexe gehende Zerfallsreaktion hervorgerufen wird oder durch nebenher ablaufende Radikalketten, die wegen ihres geringen Anteils an der Zersetzungsgeschwindigkeit nicht durch Beobachtung des Inhibitoreinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit erkannt werden können.

Die Eigenschaften des von WANG (74,75) untersuchten katalasewirksamen Komplexes zwischen Eisen(III)ionen und Triäthylentetramin $NH_2C_2H_4NHC_2H_4NHC_2H_4NH_2$ (TETA) zeigten einen Lösungsweg. Die Aktivität des Komplexes wird durch Zugabe von Fluoridionen etwa auf das Zweifache erhöht (75), während andererseits die Chemilumineszenz durch Eisenionen initiiert Radikalketten durch Fluoridionen gelöscht wird (79). Tritt in diesem System bei Zugabe von Fluoridionen Löschung der Chemilumineszenz auf, dann ist die Strahlung auf nebenher ablaufende, von freien Eisenionen ausgelöste Radikalketten zurückzuführen, anderenfalls auf die durch den Komplex ausgelöste Reaktion. Das

Experiment bestätigt letztere Möglichkeit (Abb. 6).

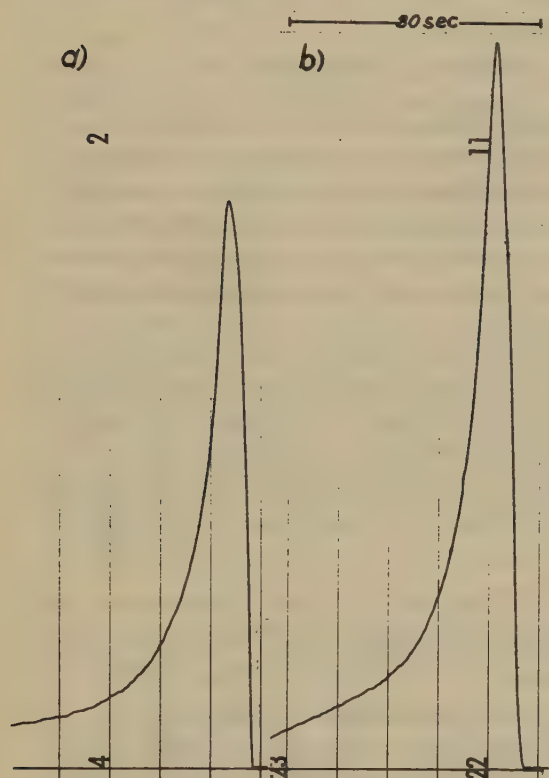


Abbildung 6

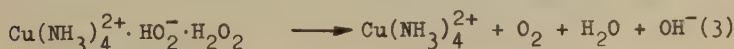
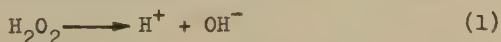
Chemilumineszenzstrahlung der durch

a) $[\text{Fe}(\text{TETA})(\text{OH})_2]^+$ und

b) $[\text{Fe}(\text{TETA})\text{F}_2]^+$

katalysierte Zersetzung von Hydroperoxid.

Einige Autoren lehnen das Auftreten von Radikalen auch in Form von Komplexen in solchen Systemen generell ab. So formuliert NIKOLAEV (77) nach eingehenden Untersuchungen für die Zersetzung von Hydroperoxid durch Kupfer(II)-tetramminsulfat folgenden Mechanismus:



Dem im Chemilumineszenzspektrum dieser Reaktion (Abb. zu 4.7) deutlichen Maximum entspricht eine Energie von ca. 70 kcal/Mol, der Reaktion



jedoch nur eine Enthalpieänderung von 43,5 kcal/Mol. Die Differenz beider Energien müßte bei Bildung des Komplexes durch Reaktion (2) aufgebracht werden, wenn man annimmt, daß Reaktion (3) die Anregungsenergie für die Chemilumineszenzstrahlung liefert. Das ist unwahrscheinlich.. Eher ist eine Emission vom Stoßkomplex zweier angeregter Sauerstoffmoleküle aus oder eine Kopplung von Reaktionsmechanismen derart anzunehmen, daß in einem Reaktionsschritt die zur Anregung notwendige Energie dann zur Verfügung gestellt werden kann. Gegen den von NIKOLAEV (77) angegebenen Mechanismus, der ein Analogon zu dem von CHANCE (80) untersuchten Mechanismus der Zersetzung von Hydroperoxid durch Katalase darstellt, spricht die Beobachtung, daß in dem System Katalase-Hydroperoxid keine Chemilumineszenz auftritt (81).

Auch bei der Zersetzung von Hydroperoxid in einer 0,1 m Lösung von Triäthanolamin in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen ist eine starke Chemilumineszenz zu beobachten. PURMAL (77), der sich mit der Kinetik dieser Reaktion befaßt hat, gibt an, daß Triäthanolamin gegenüber der als Radikalkette verlaufenden photochemischen Zersetzung von H_2O_2 die gleiche inhibierende Wirkung wie Phenol zeigt.

Damit ist als gesichert anzusehen, daß Chemilumineszenz hier nicht durch Reaktionen freier Radikale hervorgerufen wird.

6. Zusammenfassung

Mit zwei Apparaturen, die sich in Empfindlichkeit und Auflösung unterscheiden, werden die Spektren anorganischer Chemilumineszenzreaktionen aufgenommen.

Die bei den untersuchten Reaktionen emittierte Strahlung liegt in dem vom nahen Ultraviolett und Ultrarot begrenzten Spektralbereich. Die Spektren verschiedener Reaktionen können in Gruppen mit weitestgehend übereinstimmender Form geordnet werden.

Aus der Analyse der Spektren der jeweiligen Gruppen, den Koinzidenzen zwischen den Spektren verschiedener Gruppen und der Untersuchung der Reaktionssysteme auf mögliche Träger der Chemilumineszenz folgt, daß die Strahlung von angeregten Sauerstoffmolekülen oder Doppelmolekülen bzw. Stoßkomplexen emittiert wird. Die angeregten Zustände sind metastabil.

Die Anregungsenergie wird sowohl durch Reaktionen teilweise als Zwischenstoffe auftretender Radikale als auch von Molekül- oder Ionenreaktionen zur Verfügung gestellt.

Die bei der durch Katalasemodelle katalysierten Zersetzung von Hydroperoxid beobachtete Chemilumineszenz wird nicht durch Reaktionen freier Radikale erzeugt.

In einigen Fällen ist eine Deutung der beobachteten Strahlung nur möglich, wenn man annimmt, daß in einem Emissionsakt die Energie zwei molekularer Reaktionsabläufe der Anregungsreaktion abgegeben wird.

Ist eine Entscheidung zwischen der direkten Erzeugung angeregten molekularen Sauerstoffs im Verlauf der Anregungsreaktion und der Übertragung der Energie angeregter Reaktionsprodukte auf in der Lösung vorhandenen molekularen Sauerstoff möglich, dann fällt diese zugunsten des ersten Reaktionsweges aus.

Literaturverzeichnis

- (1) HARVEY, E.N.
A History of Chemiluminescence, Philadelphia 1952
- (2) ALBRECHT, H.O.
Z. phys. Chem. 136, 321, 1928
- (3) AUDUBERT, R.
Angew. Chem. 51, 153, 1938
- (4) GLEU, K. u. P. PETSCH
Angew. Chem. 48, 51, 1935
- (5) KAUTSKY, H. u. K.H. KAISER
Naturwiss. 31, 505, 1943
- (6) TRAUTZ, M.
Z. phys. Chem. 53, 1, 1905
- (7) STAUFF, J. u. H. SCHMIDKUNZ
Z. phys. Chem. NF 33, 273, 1962
- (8) STAUFF, J. u. G. RÜMLER
Z. phys. Chem. NF 34, 67, 1962
- (9) STAUFF, J. u. H. SCHMIDKUNZ
Z. phys. Chem. NF 35, 295, 1962
- (10) STAUFF, J. u. H. SCHMIDKUNZ
Z. phys. Chem. NF 36, 61, 1963
- (11) STAUFF, J., H. SCHMIDKUNZ u. G. HARTMANN
Nature 198, 281, 1963
- (12) VASIL'EV, R.F., O.N. KARPUCHIN et al.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 124, 1258, 1959, 125, 106, 1959
- (13) VIČUTINSKIJ, A.A., R.F. VASIL'EV et al.
J. Chim. Phys. 1113, 1960
- (14) VASIL'EV, R.F.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 144, 143, 1962
Nature 196, 660, 1962

- (15) VASIL'EV, R.P. u. A.A. VIČUTINSKIJ
Dokl. Akad. Nauk SSSR 142, 615, 1962, 145, 1301, 1962
Žurn. fiz. Chim. 36, 1799, 1962
Nature 194, 1276, 1962
- (16) SAITO, E. u. B.H.J. BIELSKI
J. Am. Chem. Soc. 83, 4467, 1961
- (16a) BIELSKI, B.H.J. u. E. SAITO
J. Phys. Chem. 66, 2266, 1962
- (17) DIXON, W.T. u. R.O.C. NORMAN
Nature 196, 891, 1962
- (18) GMELINS HANDBUCH d. anorg. Chem., 8. Aufl., Syst.
Nr. 3 Sauerstoff, Weinheim/Bergstr. 1958, S. 568 ff.
- (19) BABCOCK, H.D. u. L. HERZBERG
Astrophys. J. 108, 167, 1948
- (20) GMELIN l.c., S. 349
- (21) VAN VLECK, J.H.
Astrophys. J. 80, 161, 1934
- (22) CHILDS, W.H.J. u. R. MECKE
Z. Physik 68, 344, 1931
- (23) LESTER, O.C.
Astrophys. J. 20, 81, 1904
- (24) KAPLAN, J.
Nature 159, 673, 1947
Phys. Rev. 71, 274, 1947, 78, 82, 1950
- (25) HERMAN, R.C., H.S. HOPFIELD et al.
J. Chem. Phys. 17, 220, 1949
- (26) HORNBECK, G.A. u. H.S. HOPFIELD
J. Chem. Phys. 17, 982, 1949
- (27) LAIDLER, K.J.
J. Chem. Phys. 17, 221, 1949

- (28) GROH, P. u. A. KIRRMANN
Compt. rend. 215, 275, 1942
- (29) GMELIN l.c., S. 575 ff.
- (30) FINKELNBURG, W. u. W. STEINER
Z. Phys. 79, 69, 1932
- (31) ELLIS, J.W. u. H.O. KNESER
Z. Phys. 86, 583, 1933
- (32) FINKELNBURG, W.
Z. Phys. 90, 1, 1934
- (33) FINKELNBURG, W.
Physik. Z. 34, 546, 1933
- (34) LEWIS, G.N.
J. Am. Chem. Soc. 46, 2027, 1924
- (35) SALOW, H. u. W. STEINER
Z. Phys. 99, 137, 1936
Nature 134, 463, 1934
- (36) ROBIN, J., M. DESMARET u. F. UBELMANN
Compt. rend. 243, 1750, 1956
- (37) ROBIN, J.
Compt. rend 246, 1530, 1958
Coll. intern. centre natl. recherche sci. (Paris)
77, 181, 1959
- (38) PRESENT, R.D.
Phys. Rev. 48, 140, 1935
- (39) DIANOV-KLOKOV, V.I.
Optika i Spektroskopija 4, 448, 1958, 6, 457, 1959
- (40) DIJKGRAAF, C., R. SITTERS u. G.J. HOIJTINK
Mol. Phys. 5, 643, 1962
- (41) GMELIN l.c., S. 772 ff., 780 ff.

- (42) BROIDA, H.P.
J. Chem. Phys. 36, 444, 1962
- (43) GARVIN, D.
J. Am. Chem. Soc. 81, 3173, 1959
- (44) KRAUS, F.
Z. Naturforsch. 12a, 479, 1957
- (45) Mc KINLEY Jr., J.D., D. GARVIN u. M.J. BOUDART
J. Chem. Phys. 23, 784, 1955
- (46) ROBINSON, G.W. in Free Radicals in Chemistry,
Advances in Chemistry Series 36, 10, 1962
- (47) TAYLOR, H.S.
Z. physik. Chem. A 120, 183, 1926
- (48) CASHION, J.K. u. J.C. POLANYI
J. Chem. Phys. 30, 316, 1959
- (49) CHARTERS, P.E. u. J.C. POLANYI
Can. J. Chem. 38, 1742, 1960
- (50) MILLIGAN, D.E. u. M.E. JACOX
J. Chem. Phys. 38, 2627, 1963
- (51) DIXON, R.N. u. B.F. MASON
Nature 197, 1198, 1963
- (52) WALSH, A.D.
J. Chem. Soc. 2260, 1953
- (53) CASHION, J.K. u. J.C. POLANYI
J. chem. Phys. 30, 317, 1959
- (54) RAMSAY, D.A. in Advances in Spectroscopy, New York,
London Vol. I, S. 1 ff.
- (55) RIMMER, W.B.
Proc. Roy. Soc. A 103, 696, 1923
- (56) FOWLER, A. u. J. BADAMI
Proc. Roy. Soc. A 133, 325, 1931

- (57) HERZBERG, G. u. D.A. RAMSAY
J. Chem. Phys. 20, 347, 1952
Disc. Farad. Soc. 14, 11, 1953
- (58) DRESSLER, K. u. D.A. RAMSAY
Phil. Trans. Roy. Soc. A 251, 553, 1959
- (59) EVANS, M.G., N.S. HUSH u. N. URI
Quart Rev. 6, 186, 1952
- (60) URI, N.
Chem. Rev. 50, 375, 1952
- (61) GRAY, P.
Trans. Farad. Soc. 55, 408, 1959
- (62) HERBER, R.H.
Inorganic Isotopic Syntheses, New York 1962, S. 25 ff.
- (63) WOLF, H.
Dissertation, Frankfurt/M. 1963
- (64) SCHMIDKUNZ, H.
Dissertation, Frankfurt/M. 1963
- (65) GROSSWEINER, L.I. u. M.S. MATHESON
J. Chem. Phys. 22, 1514, 1954
- (66) SELIGER, H.H.
Anal. Biochem. 1, 60, 1960
- (67) SCHWARZ, H.A.
J. Phys. Chem. 66, 255, 1962
- (68) DAINTON, F.S. u. J. ROWBOTTOM
Trans. Farad. Soc. 49, 1160, 1953
- (69) BARB, W.G., J.H. BAXENDALE et al.
Trans. Farad. Soc. 47, 462, 591, 1951, Bd. 51,
935, 1955
- (70) EVANS, M.G. u. N. URI
Trans. Farad. Soc. 45, 224, 1949
- (71) Mc DONALD, J.E. u. J.W. COBBLE
J. Phys. Chem. 65, 2014, 1961

- (72) ROSSINI, F. et al.
Selected Values of Chemical Thermodynamic
Properties, Washington 1952
- (73) GMELIN l.c., S. 349
- (74) CAHILL, A.E. u. H. TAUBE
J. Am. Chem. Soc. 74, 2312, 1952
- (75) WANG, J.H.
J. Am. Chem. Soc. 77, 822, 4715, 1955
- (76) JARNAGIN, R.C. u. J. H. WANG
J. Am. Chem. Soc. 80, 786, 1958
- (77) PURMAL, A.P.
Žurn. Fiz. Chim. 36, 2290, 1962
- (78) NIKOLAEV, L.A.
Zurn. Fiz. Chim. 31, 1387, 1957
- (79) SCHMIDKUNZ, H.
Privatmitteilung
- (80) CHANCE, B.
Acta Chem. Scand. 1, 236, 1947
Arch. Biochem. Biophys. 37, 260, 1952
- (81) STAUFF, J. u. H. WOLF
Z. Naturforsch. b, im Druck
- (82) FONER, S.N. u. R.L. HUDSON
J. Chem. Phys. 36, 2681, 1962
- (83) RÜMMLER, G.
Privatmitteilung
- (84) BOWEN, E.J. u. R.A. LLOYD
Proc. Chem. Soc. 305, 1963
- (85) KHAN, A.U. u. M. KASHA
J. Chem. Phys. 39, 2105, 1963

Russische Namen sind in der Transkription des Gmelin-Institutes wiedergegeben.

Lebenslauf

Am 10. September 1935 wurde ich, Frank Lohmann, als Sohn des Kaufmanns Herbert Lohmann und seiner Ehefrau Johanna, geb. Nothmann, in Dresden geboren. Dort besuchte ich von 1941 bis 1949 die Volksschule und anschließend den mathematisch-naturwissenschaftlichen Zweig der Oberschule Dresden-Nord, an der ich im Juni 1954 die Reifeprüfung ablegte. Im September des gleichen Jahres begann ich das Studium der Chemie an der Technischen Hochschule Dresden. Nach der Anfertigung einer Diplomarbeit auf dem Gebiet der elektrochemischen Passivität der Metalle am Institut für Elektrochemie und physikalische Chemie der gleichen Hochschule unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Schwabe unterzog ich mich im Juni 1960 der Diplomchemiker-Hauptprüfung. Vom März 1959 bis zu meiner Flucht in die Bundesrepublik im Juli 1961 war ich Vorlesungsassistent von Herrn Professor Dr. K. Schwabe. Nach einer kurzen Tätigkeit als Werkstudent in den Farbenwerken Hoechst AG. wurde ich im Oktober 1961 als Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main angenommen. Vom gleichen Zeitpunkt an bin ich mit der Ausführung der vorliegenden Dissertation im Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie im Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Stauff beschäftigt.

